

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 MARS 1899,

PRÉSIDENCE DE M. VAN TIEGHEM.

M. le **PRÉSIDENT** annonce à l'Académie la perte douloureuse qu'elle vient de faire dans la personne de M. *Naudin*, doyen de la Section de Botanique, décédé subitement, hier 19 mars, à Antibes (Var), à l'âge de 83 ans, et s'exprime en ces termes :

« Élève et ami de Decaisne, dont il fut longtemps l'aide-naturaliste dans la chaire de Culture du Muséum d'Histoire naturelle, M. Naudin s'est fait connaître du monde savant, d'abord par d'importants travaux descriptifs, en particulier par une monographie de la grande famille des Mélastomacées, puis, et surtout, par une longue et belle série de recherches expérimentales sur l'hybridité et sur la variation, qui lui a ouvert les portes de l'Académie des Sciences en 1863. Depuis bien des années déjà, toujours retenu dans le Midi par la direction de l'Établissement botanique créé à Antibes par Gustave Thuret et généreusement légué par sa famille à l'État, M. Naudin, tout en continuant à s'intéresser à nos travaux, ne faisait plus à Paris que de très rares et très courtes apparitions. Aussi la plupart d'entre nous ne le connaissaient-ils que de nom.

» Je n'en suis pas moins assuré d'être l'interprète fidèle des sentiments de l'Académie si, pour honorer la mémoire de notre éminent Confrère et vénéré Doyen, je lève la séance en signe de deuil. »

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

STATIQUE CHIMIQUE. — *Actions de l'hydrogène sulfuré et des sulfures alcalins sur les cyanures doubles : cyanosulfures; par M. BERTHELOT.*

« Entre l'acide sulfhydrique et l'acide cyanhydrique, mis en présence d'une base alcaline dissoute, il se produit des équilibres réglés, ainsi que je l'ai établi par la formation du sulfhydrate de sulfure, MHS.

» Mais ces phénomènes sont plus compliqués avec les cyanures doubles : la précipitation des métaux, sous forme de sulfures, pouvant cesser d'avoir lieu, dans des conditions telles qu'un sel d'argent ou de zinc, par exemple, coexiste en milieu alcalin avec l'hydrogène sulfuré, ou le sulfure de sodium.

» *Sels d'argent.* — Pour constater le fait, il suffit de faire digérer à froid du sulfure d'argent récemment précipité et complètement lavé avec une dissolution de cyanure de potassium ($\text{CyK} = 65^{\text{gr}} = 1^{\text{lit}}$). Au bout de quelques minutes, on filtre et l'on obtient une liqueur claire et incolore, qui renferme une dose considérable d'argent dissous, sous forme de cyanure double, coexistant avec du sulfure de potassium et du cyanure de potassium en excès. Si l'on ajoute à la liqueur une certaine proportion d'hydrogène sulfuré dissous, elle se teinte en brun, sans donner lieu à un précipité sensible. Mais il suffit d'y verser de l'acide acétique, pour obtenir un abondant précipité noir de sulfure d'argent.

» La liqueur primitive, portée à l'ébullition, se teinte également; et si l'on y verse, à cette température, une solution d'hydrogène sulfuré, elle précipite cette fois abondamment. Il en est de même, *a fortiori*, à cette température, par une addition d'acide acétique.

» On arrive aux mêmes résultats, si l'on forme d'abord un cyanure double soluble, en versant de l'azotate d'argent dans un excès de cyanure de potassium. On ajoute dans la liqueur une petite quantité d'acide sulfhydrique. Les premières gouttes teintent la liqueur en brun, sans y

former de précipité sensible; les suivants donnent lieu à un précipité noir de sulfure d'argent. Mais si l'on filtre, on obtient une liqueur incolore, renfermant à la fois de l'argent, de l'acide cyanhydrique libre et de l'acide sulfhydrique libre, dont on peut constater la présence séparément, en analysant les gaz déplaçables par un courant d'air. Un excès notable d'hydrogène sulfuré, surajouté, donne lieu à un nouveau précipité noir. Cependant, la liqueur, filtrée ensuite de nouveau et limpide, précipite encore abondamment en noir par l'ébullition. Si l'on ajoute de l'acide acétique, il se précipite également du sulfure d'argent.

» Dans le cas où le cyanure double ne renferme à l'origine qu'un faible excès de cyanure de potassium, la réaction initiale de l'hydrogène sulfuré est sensiblement totale; la dose de sulfure d'argent précipitable ultérieurement par une addition d'acide acétique étant d'autant plus considérable que l'excès initial du cyanure de potassium a été plus grand.

» Des résultats semblables peuvent être observés, en ajoutant au cyanure double d'argent et de potassium une dissolution étendue de sulfure de sodium, au lieu d'hydrogène sulfuré : ce qui s'explique, l'hydrogène sulfuré décomposant le cyanure de potassium, avec formation de sulfure alcalin, comme je l'ai établi dans ma Note précédente. Observons d'ailleurs que la dissolution du sulfure d'argent est attribuable uniquement au cyanure de potassium, ce sulfure ne se dissolvant pas dans le sulfure de sodium en solution étendue.

» Ces divers phénomènes accusent un équilibre complexe entre les acides sulfhydrique, cyanhydrique et le cyanure argentopotassique, équilibre qui dépend de la stabilité relative de ce cyanure double et de celle de l'acide argentocyanhydrique. La présence d'un excès de cyanure alcalin accroît cette stabilité, comme le montre l'excès de chaleur dégagé sous son influence. Au contraire elle est diminuée par la présence de l'acide acétique. Elle est également diminuée par une élévation de température, qui tend à dissocier le cyanure double.

» Si nous cherchons à nous rendre compte de ces effets, d'après les valeurs thermochimiques, nous trouvons ce qui suit.

» Opposons le cyanure argentopotassique à l'hydrogène sulfuré : $2(\text{AgCy}, \text{KCy})$ dissous + H^2S dissous; le calcul indique pour la chaleur de formation d'un tel système, depuis l'oxyde d'argent, $\text{Ag}^2\text{O} + 2\text{HCy}$, et la potasse, $2\text{KOH} + 2\text{HCy}$ dissous : $+ 42,8 + 6,0 + 13,0 = 61,8$; et pour la formation du système équivalent qui comprend le sulfure d'argent,

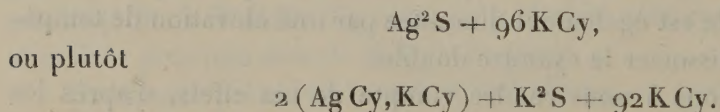
$\text{Ag}^2\text{S} + 2\text{K Cy} + 2\text{H Cy}$ dissous : $+55,8 + 6,0 = 61,8$; c'est-à-dire la même valeur pour les deux réactions.

» En opérant avec ces proportions exactes l'action de l'hydrogène sulfuré, j'ai observé seulement un dégagement de chaleur de $0^{\text{Cal}},2$; c'est-à-dire négligeable relativement. Dans ces conditions, il y aurait équilibre, si l'élimination du sulfure d'argent précipité ne tendait pas à déterminer le phénomène dans un sens défini. Mais cette tendance est combattue par la présence d'un excès de cyanure de potassium, donnant lieu à la formation de composés nouveaux, avec un dégagement de chaleur qui peut s'élever, d'après mes expériences, à $+5^{\text{Cal}},4$ avec le cyanure d'argent seul; et même davantage, s'il se forme des sels triples.

» En fait, en opérant avec le cyanure double pur mis en présence d'une dose insuffisante d'hydrogène sulfuré, c'est-à-dire avec le système $4(\text{Ag Cy}, \text{K Cy})$ dissous $+ \text{H}^2\text{S}$, on réalise une condition intermédiaire; un excès de cyanure alcalin subsistant après la précipitation partielle du sulfure d'argent. Dans ces conditions, j'ai observé un dégagement de $+3^{\text{Cal}},4$; en même temps, la présence des éléments du sulfure d'argent dissous et constatables dans la liqueur (par l'action de l'acide acétique) attestait la formation d'un sel triple, renfermant à la fois les acides cyanhydrique et sulfhydrique, associés aux oxydes d'argent et de potassium.

» J'ai également mesuré la chaleur dégagée lorsque l'on met le sulfure d'argent, récemment précipité et bien lavé, en présence d'un excès de cyanure de potassium étendu. Il se produit alors un dégagement de chaleur tel que la température s'élève de plusieurs centièmes de degré. J'ai déterminé ensuite et pesé la proportion exacte de sulfure d'argent, reprécipitable par une addition d'acide acétique dans la liqueur claire.

» Cette proportion a été trouvée répondre aux rapports suivants



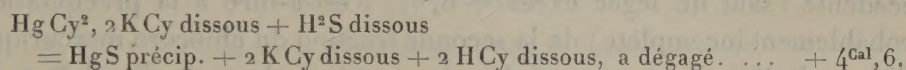
» La chaleur dégagée par la réaction est positive. Elle s'élèverait à $+13^{\text{Cal}}$ environ, pour une molécule Ag^2S entrée en dissolution; autant du moins qu'on peut l'évaluer d'après des variations thermométriques très petites, multipliées par de gros coefficients. Elle répond à la fois à la formation de l'argentocyanure, en présence d'un grand excès de cyanure de

potassium (+ 9,2 et plus), et à sa combinaison avec le sulfure alcalin. Il se forme ainsi un composé complexe, c'est-à-dire un cyanosulfure, de l'ordre des composés cristallisés qui résultent de l'association du cyanure de mercure avec les chlorures, bromures, iodures alcalins (*Ann. de Ch. et de Ph.*, 5^e série, t. XXIX, p. 215, 223, 230). Ce résultat est d'autant plus décisif que le sulfure d'argent ne se dissout pas d'une manière bien sensible dans une dissolution étendue de sulfure de sodium.

» *Sels de mercure.* — Le sulfure de mercure, HgS, récemment précipité et bien lavé, ne se dissout pas en proportion appréciable dans une dissolution étendue de cyanure de potassium.

» On n'obtient pas non plus sa dissolution, en traitant le cyanure hydrargyropotassique par l'hydrogène sulfuré, en proportion strictement équivalente.

» La chaleur dégagée dans la réaction répond d'ailleurs à une transformation simple



» Or le calcul indique

$$(48,6 + 6,0 = 54,6) - (31,0 + 6,0 + 12,4 = 49,4) = + 5,2.$$

» Ainsi l'acide sulfhydrique détruit complètement le cyanure hydrargyropotassique, précisément comme le font les acides acétique et borique.

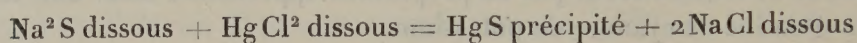
» Il en est autrement du sulfure de sodium, employé en excès notable. Ce sulfure, même étendu et en l'absence des cyanures, redissout très facilement le sulfure de mercure récemment précipité, en fournissant une liqueur incolore. Cette solubilité du sulfure de mercure dans les sulfures alcalins a été signalée à diverses reprises par les analystes. La liqueur obtenue reprécipite du sulfure noir, par une addition convenable d'acide acétique. Cette précipitation commence, même dans une liqueur encore alcaline; elle est complète dans une liqueur acide. Une liqueur alcaline limpide, renfermant seulement la dose de sulfure de sodium nécessaire, se trouble également et laisse précipiter du sulfure de mercure noir, si on la porte à l'ébullition. Quand il y a un excès notable de sulfure de sodium, la liqueur ne précipite pas par ébullition. Ainsi, le sulfure double se dissocie en partie par l'ébullition; mais sa stabilité est accrue par un excès de sulfure alcalin.

» Voici quelques données thermiques précises, relatives à cette formation d'un *sulfure double de mercure et de sodium, soluble dans l'eau* :

$6\text{Na}^2\text{S}$ dissous + HgCl^2 dissous = $(\text{HgS} + 4\text{Na}^2\text{S})$ dissous + 2NaCl dissous
a fourni un précipité, qui s'est redissous aussitôt en donnant une liqueur limpide, le tout avec dégagement de $+52^{\text{Cal}},4$.

» L'addition d'une nouvelle quantité de HgCl^2 , égale à la première, a produit cette fois un précipité noir permanent, en dégageant $+50^{\text{Cal}},0$.

» Or, la transformation normale du système équivalent



dégage, d'après le calcul,

$$(48,6 + 27,6 = 76,0) - (19,0 + 7,7 = 26,7) = +49^{\text{Cal}},3.$$

» Ce chiffre répond sensiblement à la seconde phase de l'expérience précédente (sauf un léger excès $+0,7$); c'est-à-dire à la précipitation (probablement incomplète) de la seconde fraction du chlorure mercurique additionnel. Mais il est surpassé dans la première phase, la dissolution du sulfure de mercure dissous au sein d'un excès de sulfure alcalin, avec formation d'un sulfure double soluble, étant accompagnée d'un dégagement de chaleur notable, soit $+3^{\text{Cal}},1$.

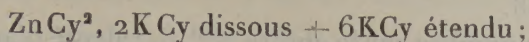
» Il résulte encore de ces essais que le sulfure de mercure, HgS , ne se dissout pas complètement dans $2\text{Na}^2\text{S}$ étendu, mais qu'il le fait dans $4\text{Na}^2\text{S}$ étendu, et même dans une proportion moindre.

» *Sels de zinc.* — Les équilibres entre les acides sulfhydrique et cyanhydrique sont surtout frappants lorsqu'on opère sur le cyanure zincopotassique. Versons, en effet, dans une dissolution de ce sel double une dissolution d'acide sulfhydrique; la liqueur reste claire tout d'abord. Au bout de quelques instants, elle louchit, se trouble et il s'y forme un précipité blanc, qui ne devient complet qu'au bout d'un jour au moins. Sa formation est surtout rapide, lorsqu'on opère à molécules égales, et elle augmente beaucoup par l'ébullition.

» Les choses se passent de même, si l'on remplace une molécule d'hydrogène sulfuré, H^2S , par une molécule de sulfure de sodium, dans la réaction.

» Au contraire, la formation d'un précipité sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, agissant sur le zincocyanure double, n'a pas lieu en pré-

sence d'un excès notable de cyanure de potassium, tel que



la liqueur demeure limpide, même au bout de plusieurs semaines de conservation. Elle donne immédiatement lieu à un précipité blanc, par une addition suffisante d'acide acétique. Elle produit un précipité noir de PbS , par une addition d'acétate de plomb. Elle produit également un précipité blanc par ébullition, l'élévation de température déterminant la dissociation du sel triple.

» Le sulfure de zinc, récemment précipité, se redissout d'ailleurs dans un excès de cyanure de potassium étendu. La liqueur, portée à l'ébullition, donne lieu à un précipité blanc. Mais le même sulfure se dissout mal dans une solution étendue de sulfure de sodium.

» J'ai soumis ces diverses réactions à l'expérimentation calorimétrique. Voici mes observations :

I. — ZINCOCYANURE PUR.

(1) $\text{ZnCy}^2, 2\text{KCy dissous} + \text{H}^2\text{S dissous}$, a dégagé immédiatement. $+ 0^{\text{Cal}}, 4$

sans précipitation. Il n'y a pas eu dégagement sensible de chaleur, pendant la demi-heure qui a suivi, c'est-à-dire pendant la durée du commencement de la précipitation consécutive.

(2) $\text{ZnCy}^2, 2\text{KCy dissous} + 2\text{H}^2\text{S dissous}$, a dégagé..... $+ 2^{\text{Cal}}, 1$

(3) $\text{ZnCy}^2, 2\text{KCy dissous} + \text{Na}^2\text{S dissous}$, a absorbé..... $- 1, 3$

La liqueur reste claire d'abord; puis il s'y forme un précipité, qui va croissant; c'est-à-dire que l'on observe au début un équilibre graduellement modifié par une dissociation lente.

II. — ZINCOCYANURE ADDITIONNÉ D'UN EXCÈS DE CYANURE DE POTASSIUM.

» (4). Le cyanure de zinc a été obtenu sous forme de précipité, dans un calorimètre, par le mélange équivalent du sulfate de zinc et du cyanure de potassium, $\text{SO}^4\text{Zn} + 2\text{KCy}$; ce qui a dégagé, en fait, $+ 18^{\text{Cal}}, 3$; chiffre concordant avec le calcul exécuté d'après les chaleurs de neutralisation

$$(31,4 + 16,3 = 47,7) - (23,4 + 6,0 = 29,4) = 18,3.$$

» On a redissous le précipité, dans le calorimètre même et d'une façon

presque extemporanée, par l'addition de 8 K Cy (1 molécule = 1^{lit}); ce qui a dégagé + 10^{Cal}, 8.

» L'excès de ce nombre sur le chiffre 8^{Cal}, 6, calculé d'après les résultats observés en décomposant par les acides le zincocyanure pur, Zn Cy², 2 K Cy dissous, indique la formation d'un nouveau composé, plus riche en cyanure alcalin.

» La somme des deux effets, trouvés en suivant cette marche, est égale à + 29, 1.

(5) (Zn Cy², 2 K Cy + 6 K Cy) dissous + H²S dissous, a dégagé, ... + 5, 0

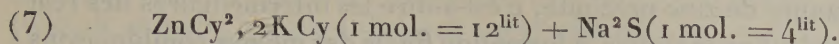
» Pas de précipité, même à la longue.

» (6). (Zn Cy², 2 K Cy + 6 K Cy) dissous + Na²S dissous. Résultat sensiblement nul (— 0^{Cal}, 06). Pas de précipité, même à la longue.

» Au lieu de mélanger d'abord le zincocyanure double avec un excès de cyanure de potassium, on peut opérer le mélange dans un ordre différent, c'est-à-dire verser le sulfure de sodium dans le zincocyanure double, puis y ajouter aussitôt un excès de cyanure. Si l'addition est opérée à l'instant même, avant que la première opération ait donné lieu à un précipité, celui-ci ne prend pas naissance ultérieurement. Mais, dès qu'il a commencé à se former, sa redissolution dans un excès de cyanure s'opère d'autant plus péniblement que le précipité initial a eu plus de temps pour s'agréger. Aussi est-il difficile de séparer les effets calorimétriques des deux phases de la réaction, en raison du temps nécessaire pour que le thermomètre indique exactement l'effet de la première phase. Si l'on attend deux minutes, par exemple, la redissolution du précipité demeure incomplète; une fois déposé et agrégé, il ne se redissout plus entièrement.

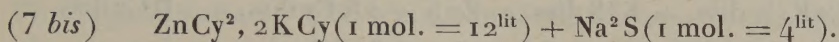
» Mais si l'on a soin d'opérer dans l'espace de temps le plus bref compatible avec la mesure thermométrique, une demi-minute par exemple, le louche initial, qui commençait à se manifester, disparaît presque complètement, la liqueur redevenant transparente. J'ai pu mesurer ainsi la différence entre les effets thermiques des deux phases; la première phase donnant lieu à la même absorption de chaleur, que j'ai signalée plus haut en l'absence d'un excès de cyanure alcalin, et que la précipitation graduelle du sulfure ne modifie guère; tandis que la seconde phase, avec redissolution plus ou moins intégrale du précipité, c'est-à-dire avec formation de cyanosulfure, est accompagnée par un dégagement de chaleur. Voici les chiffres observés dans ces conditions, avec des liqueurs initiales

identiques, prises exactement à la même température (12°) :



Après deux minutes, formation de précipité notable....	^{Cal} —1,39
On ajoute 6 KCy (1 mol. = 1 ^{lit}); redissolution incomplète.	+0,92
	<hr/> —0,47

» D'autre part :



Après une demi-minute, liqueur louchissant	^{Cal} —1,31
On ajoute aussitôt 6 KCy (1 mol. = 1 ^{lit}), redissolution	
sensiblement totale.....	+1,16
	<hr/> —0,15

» Le dernier résultat concorde avec l'expérience (6), où l'on a obtenu — 0,06; celle-ci était plus exacte, attendu qu'il ne s'y est manifesté aucun précipité.

» Pour compléter cette étude, il m'a paru utile d'exécuter les mêmes réactions avec le sulfure de zinc, tout formé et récemment précipité.

» (8). ZnS a été préparé d'une façon extemporanée, dans le calorimètre même, par le mélange des solutions étendues de Na^2S versées dans SO^4Zn , en proportion équivalente. Il s'est dégagé tout d'abord +19^{Cal},0; un faible dégagement de chaleur se poursuivant pendant plusieurs minutes jusqu'à +20^{Cal} et un peu au delà, comme il arrive souvent aux précipités. Ces nombres répondent aux données connues, soit

$$(31,4 + 19,2 = 50,6) - (23,4 + 7,7 = 31,1) = +19,5.$$

En ajoutant aussitôt, dans le même calorimètre, 10 KCy étendu ($\text{KCy} = 1^{\text{lit}}$), il s'est dégagé +9^{Cal},3 : la dissolution du sulfure de zinc n'étant pas tout à fait totale; soit en tout +29^{Cal},3 depuis l'origine.

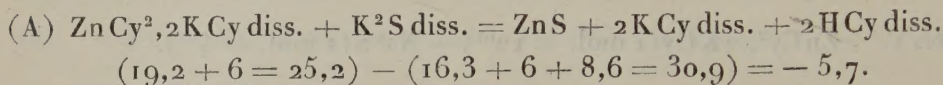
» Dans un ordre inverse, SO^4Zn dissous ayant été mélangé avec 10 KCy, il s'est dégagé +29^{Cal},1 [expérience (4)]; ce résultat n'ayant pas été modifié sensiblement par l'addition de Na^2S ; conformément d'ailleurs à l'expérience (6).

» De même, ayant mêlé d'abord 10 KCy avec Na^2S , puis ajouté SO^4Zn dissous, on a obtenu +29^{Cal},5.

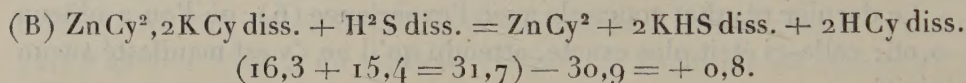
» Tous ces résultats, obtenus depuis un même état initial et avec les mêmes composants, mais en suivant un ordre différent, de façon à pro-

duire réellement d'une façon temporaire, tantôt le sulfure de zinc précipité, tantôt le cyanure de zinc précipité, c'est-à-dire les intermédiaires des réactions, s'accordent pour établir la formation finale des mêmes combinaisons : ce qui n'était pas évident *a priori*.

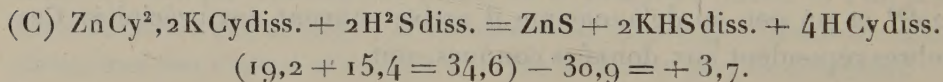
» Afin de bien montrer la nature réelle de ces combinaisons, il est nécessaire de comparer ces données expérimentales avec les quantités de chaleur mises en jeu, d'après le calcul *théorique* de diverses réactions :



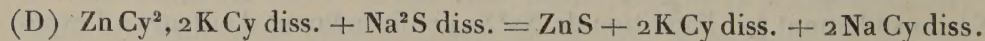
» Cette équation ne répond à aucune des données expérimentales ; elle ne serait possible que si le zincocyanure double était dissocié en cyanures simples : ce qui ferait disparaître la valeur 8,6 et fournirait un chiffre positif + 2,9.



» Cette équation présente le même signe que l'observation (1) ; mais elle est en désaccord avec l'origine de la réaction réelle, laquelle s'effectue au début sans précipitation. Sous ce rapport, elle pourrait répondre à l'existence de l'acide zincocyanhydrique, lentement dissociable. Même plus tard, et en supposant qu'il n'y ait pas de complication, elle ne représenterait qu'une réaction partielle.



» Cette équation devrait répondre à l'observation (2). Cependant, elle implique la formation d'un précipité, qui ne se produit pas tout d'abord, et la chaleur calculée est presque double de celle observée. Ces écarts accusent l'existence d'une réaction secondaire, telle qu'une portion de l'acide cyanhydrique n'est pas déplacée en réalité par l'acide sulfhydrique, une portion du cyanogène demeurant à la fois unie au zinc et au potassium.



» Cette réaction impliquerait une absorption de chaleur considérable

$$(19,2 + 12 = 31,2) - (30,9 + 7,7 = 38,6) = -7,4 ;$$

aussi n'a-t-elle point lieu. Les expériences (3) et (7), qui répondent aux mêmes rapports initiaux, n'ont donné lieu à aucun précipité immédiat ;

quoique le précipité ait commencé ensuite à se produire, le tout avec une absorption de $-1,3$, ce qui accuse une certaine dissociation du composé triple et soluble, qui tend d'abord à se produire.

» Dans l'expérience (6), où tout demeure dissous à la faveur d'un excès de K Cy, le phénomène thermique est sensiblement nul; la réaction de cet excès comprenant la dissociation initiale, avec dégagement ultérieur de $+1,2$; dans le cas de redissolution complète.

» L'expérience (4), où le sulfure de sodium, Na^2S , est remplacé par l'hydrogène sulfuré, H^2S , s'accorde d'ailleurs avec la précédente, si l'on observe que toute la différence réside dans la substitution de H^2S à CyH dans une des molécules excédantes de K Cy. En fait, d'après l'expérience directe,



» Or l'observation (5) a donné $+5,0$.

» Ainsi toutes ces expériences s'accordent à établir l'existence de sels doubles et triples, dérivés à la fois des deux acides cyanhydrique et sulfhydrique et des deux oxydes de zinc et de potassium, dans un cas, ou d'argent et de potassium, dans l'autre cas : sels triples de l'ordre des chlorocyanures et iodocyanures. Ces sels mettent en défaut les règles élémentaires de l'analyse. Leur existence et leurs propriétés montrent de plus la nécessité de faire intervenir, pour la discussion des équilibres chimiques, la connaissance expérimentale des combinaisons de tout ordre réellement existantes. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Quantité maximum de chlorures contenus dans l'air de la mer.* Note de M. ARMAND GAUTIER.

« J'ai eu l'occasion de doser le chlore dans l'air de la pleine mer; cet air était aspiré jour et nuit au phare de Rochedouvres, en plein Océan, par vents d'ouest-nord-ouest venant du large, du 22 au 25 octobre 1898; le temps était beau. L'air passait lentement par aspiration sur une longue bourre de laine de verre, préalablement lavée et séchée, et y déposait ses particules en suspension. J'ai fait ainsi circuler dans ce filtre de verre 341^{lit} d'air à 15° , sous des pressions ayant varié de 760^{mm} à 767^{mm} . Transporté au laboratoire, le filtre fut lavé avec un peu d'eau chaude, et les chlorures contenus dans la partie filtrée furent dosés au moyen d'une

liqueur décinormale d'argent. On trouva au total $0^{\text{gr}},00462$ de chlore répondant à $0^{\text{gr}},0076$ de sel marin, ce qui correspond, par le calcul, à $0^{\text{gr}},022$ de chlorure de sodium par mètre cube d'air.

» Pour la température moyenne de 15° où j'opérais, c'est là un maximum, car on remarquera qu'au phare de Rochedouvres où a été aspiré cet air, nous étions éloignés des côtes de 50 à 60 kilomètres, qu'une bonne brise soufflait depuis plusieurs jours du plein Atlantique, que la moitié de l'air, à peu près, fut recueilli la nuit, et que, quoique aspiré à 13^{m} au-dessus du niveau de la mer, il pouvait contenir encore les poussières d'eau les plus ténues.

» Cette petite quantité de sel marin, $0^{\text{mgr}},022$ par litre d'air, est donc bien un maximum. Elle suffit cependant, avec les petites proportions d'algues et spores iodées qui l'accompagnent et concourent sans doute à son activité, pour communiquer à l'air marin les qualités sapides et toniques qui le caractérisent. »

ASTRONOMIE ET PHYSIQUE DU GLOBE. — *Observations astronomiques et magnétiques faites sur la côte occidentale de Madagascar.* Note du R. P. COLIN.

« I. *Observations astronomiques.* — Un bateau de guerre, le *Pourvoyeur*, m'a transporté dans cinq postes voisins les uns des autres, dont je devais relever les positions géographiques. M. de Masson d'Autume, officier des montres, me prêta son très précieux concours en enregistrant les *top* sur le compteur du bord.

» Avec le théodolite Brunner, j'ai déterminé la longitude de quatre stations, par deux méthodes distinctes : le transport du temps au moyen de deux chronomètres, et les distances zénithales de la Lune et d'une étoile de même déclinaison, ou bien, les distances zénithales absolues de la Lune.

» L'heure locale a été obtenue aussi exactement que possible en observant, matin et soir, une série de hauteurs correspondantes du Soleil et, la nuit, des hauteurs d'étoiles. L'on a déduit ainsi les différences de temps avec Morondava, dernière station à laquelle nous avons rapporté ces longitudes, et dont il sera question tout à l'heure.

» La longitude par les distances zénithales de la Lune et d'une étoile voisine n'a pas concordé avec la longitude chronométrique ; l'écart minimum

a été de $24''$ à Tsimanandrafozana, l'écart maximum de $4'15''$ à Benjavilo. J'admets donc avec réserve les résultats obtenus par cette deuxième méthode.

» Enfin, j'ai fixé la latitude des stations par des hauteurs circumméridiennes du Soleil ou d'une étoile, combinées avec les hauteurs correspondantes.

» Voici les résultats :

1. *Tomboharana*, 9 mars 1898.

- » Longitude chronométrique est de Paris : $2^h47^m11^s.9$ ou $41^{\circ}47'46''$;
- » Longitude par hauteurs de la Lune et de Jupiter : $2^h47^m9^s$ ou $41^{\circ}47'15''$;
- » Latitude sud par Régulus et α Croix : $17^{\circ}30'3''$.

2. *Maintirano*, 11 et 12 mars 1898.

- » Longitude chronométrique est de Paris : $2^h46^m51^s.3$ ou $41^{\circ}42'45''$;
- » Longitude par hauteurs de la Lune et de l'Épi : $2^h46^m46^s.6$ ou $41^{\circ}41'31''$;
- » Latitude sud par β Navire et le Soleil : $18^{\circ}9'54''$.

3. *Benjavilo*, 14 mars 1898.

- » Longitude chronométrique est de Paris : $2^h47^m32^s.4$ ou $41^{\circ}53'0''$.
- » Longitude par hauteurs absolues de la Lune : $2^h47^m49^s$ ou $41^{\circ}57'15''$.
- » Latitude sud par le Soleil : $18^{\circ}59'57''$.

4. *Tsimanandrafozana*, 15 mars 1898.

- » Longitude chronométrique est de Paris : $2^h48^m18^s$ ou $42^{\circ}4'30''$.
- » Longitude par hauteurs absolues de la Lune : $2^h48^m16^s$ ou $42^{\circ}4'6''$.
- » Latitude sud par le Soleil : $19^{\circ}47'30''$.

» A Morondava (*Nosy Miandroka*), où je séjournai quelque temps, j'ai déterminé la longitude ainsi que l'état absolu des chronomètres par la méthode des culminations lunaires, avec un cercle méridien portatif de Brunner. Les observations portent sur une série de dix passages de la Lune au méridien et de 120 étoiles situées sensiblement sur la même déclinaison. Le pilier se trouve dans la cour de M. Samat, commissaire du Gouvernement français, à côté du mât de pavillon des Messageries maritimes.

» La moyenne des résultats de longitude est de $2^h47^m44^s.3$ ou $41^{\circ}56'45''$ E de Paris. La latitude par les hauteurs circumméridiennes du Soleil égale : $20^{\circ}17'21''$ sud.

» La longitude de Morondava, remarque M. Bossert, astronome de l'Observatoire de Paris, qui a eu l'extrême obligeance de calculer toutes ces observations astronomiques, reste affectée de l'erreur des corrections lunaires de Newcomb. D'après son jugement très compétent : *les observations sont bonnes en général.*

» II. *Observations magnétiques.* — J'ai relevé la déclinaison dans chacune des stations précédentes, et, lorsque le temps de relâche me le permettait, l'inclinaison et la composante horizontale, avec les instruments magnétiques de Brunner :

Localités.	Dates.	Altitude en mètres.	Déclinaison NW.	Inclinaison*	Composante horizontale. Unités C.G.S.
Majunga ⁽¹⁾	14 février 1898...	35	10° 0' 48"	50° 36' 52"	0,19391
Tamboharana ⁽²⁾	9 mars 1898.....	4	11 47 41	»	0,22838
Maintirano ⁽³⁾	11 et 12 mars 1898.	3	11 19 30	53 29 42	»
Benjavilo ⁽⁴⁾	14 mars 1898.....	4	12 34 17	»	»
Tsimanandrafozana ⁽⁵⁾	15 mars 1898.....	2	12 24 0	»	»
Morondava ⁽⁶⁾	18 mars 1898.....	3	14 4 3	56 23 30	0,23613

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de diverses Commissions.

Le dépouillement des scrutins donne les résultats suivants :

Commission chargée de juger le concours du prix Gay pour 1899. — MM. Milne-Edwards, de Lacaze-Duthiers, Filhol, Perrier, Blanchard.

Commission chargée de présenter une question de prix Gay pour l'année 1901. — MM. Van Tieghem, Bornet, Milne-Edwards, Grandidier, Bonnier.

(¹) Argile rouge mêlée de quartz, à 60^m à l'est du fort hova, à l'embranchement du chemin de l'Hôpital.

(²) Sable quartzeux ; çà et là, quelques scories de fer ; à 15^m à l'ouest du mât de pavillon.

(³) Sable quartzeux ; à 100^m nord du débarcadère actuel ; à 60^m au sud du mât de pavillon des Messageries.

(⁴) Sable quartzeux ; placé sur une dune à 100^m au nord du poste.

(⁵) Sable quartzeux ; à l'angle du chemin qui va de la plage au port.

(⁶) Sable mêlé de limon ; à 20^m à l'ouest de l'emplacement Samat ; dans le lagon, à marée basse.

Commission chargée de présenter une question de prix Pourat pour l'année 1901. — MM. Marey, Bouchard, d'Arsonval, Chauveau, Guyon.

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** informe l'Académie que les fêtes d'inauguration du monument et de l'Institut Pasteur, à Lille, auront lieu le dimanche 9 avril 1899.

Le Comité prie l'Académie de vouloir bien se faire représenter à cette cérémonie.

M. **RAY-LANKESTER**, nommé Correspondant, adresse ses remerciements à l'Académie.

Le R. P. **COLIN** adresse, de Madagascar, ses remerciements à l'Académie, pour le prix Valz qui lui a été décerné.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les deux premiers numéros de « l'Enseignement mathématique », Revue nouvelle, dirigée par MM. *Laisant* et *Fehr*. (Présentée par M. Poincaré.)

Cette Revue, consacrée à l'étude des questions pédagogiques, est appelée à rendre de grands services aux professeurs et aux géomètres.

ASTRONOMIE. — *Observations de la comète Swift (1899 a) faites à l'observatoire de Toulouse, à l'équatorial Brunner de 0^m,23 d'ouverture; par M. F. ROSSARD, présentées par M. Lœwy.*

Dates. 1899.	Étoiles de comparaison.	Comète. — Étoile.		Nombre de comparaisons.
		R.	Q.	
Mars 16.....	α 571 BD — 11°	+ 0. ^m 39,53	— 8'.20",7	8:12
17.....	b 580 BD — 10	+ 0.44,79	— 10.18,8	18:20

Positions des étoiles de comparaison.

Dates. 1899.	★	Asc. droite moyenne 1899,0.	Réduction au jour.	Déclinaison moyenne 1899,0.	Réduction au jour.	Autorités.
Mars 16...	<i>a</i>	^h 2.55. ^m 28,97 ^s	+0,75	— 11°. 41'. 19",5	— 1",8	Weisse, 943 H 2
17...	<i>b</i>	2.52. 2,07	+0,74	— 10.46.36,9	— 1,4 $\frac{1}{2}$	(Weisse ₁ + Santini, 229)

Positions apparentes de la comète.

Dates. 1899.	Temps moyen de Toulouse.	Ascension droite apparente.	Log. fact. parallaxe.	Déclinaison apparente.	Log. fact. parallaxe.
Mars 16...	^h 7.36. ^m 2 ^s	^h 2.56. ^m 9,25 ^s	1,596	— 11°. 49'. 42",0	0,812
17...	7.20.48	2.52.47,60	1,586	— 10.56.57,1	0,814

ASTRONOMIE. — *Observations de la comète Swift (1899 a), faites à l'observatoire de Besançon, avec l'équatorial coudé, par M. P. Chofardet. Note de M. L.-J. GRUEY, présentée par M. Lœwy.*

Dates. 1899.	Étoiles.	Temps sidéral de l'observation.	Comète. — Étoile.		Nombre de comparaisons.
			Ascension droite.	Distance polaire.	
Mars 6.....	<i>a</i>	^h 6.19. ^m 14 ^s	+1. 1,23	— 18'. 25",6	12:9
11.....	<i>b</i>	6.40.37	— 1. 5,94	— 1.58,2	9:6
13.....	<i>c</i>	7.12.31	»	+13. 3,5	3
13.....	<i>c</i>	7.16. 9	— 4.12,20	»	6
14.....	<i>d</i>	6.38.25	+0.47,14	+ 6.29,9	9:6
14.....	<i>d</i>	7. 2.51	+0.43,43	+ 5.21,3	9:6
15.....	<i>e</i>	6.46.12	— 0.47,88	+ 0.16,0	9:6
16.....	<i>f</i>	6.49.56	+0.44,72	+10. 5,6	9:6
17.....	<i>g</i>	6.51. 9	— 1.49,11	— 6.58,1	9:9

Positions moyennes des étoiles de comparaison pour 1899,0.

Étoiles.	Autorités.	Ascension droite moyenne.	Réduction au jour.	Distance polaire moyenne.	Réduction au jour.
<i>a</i>	Cordoba, 4082	^h 3.37. ^m 38,32 ^s	+0,91	114°. 58'. 27",2	+ 7",3
<i>b</i>	Paris, 3997	3.16. 5,86	+0,83	107.53. 9,1	+ 4,4

Étoiles.	Autorités.	Ascension droite moyenne.	Réduction au jour.	Distance polaire moyenne.	Réduction au jour.
<i>c</i>	Paris, 3914	^h 3. ^m 11. ^s 9,24	+0,82	105°. 10'. 5",8	+ 3",4
<i>d</i>	Paris, 3759	3. 2.32,42	+0,78	104. 8.32,0	+ 2,8
<i>e</i>	Weisse, 1038, II ^h	3. 0.29,65	+0,77	103. 7. 4,1	+ 2,4
<i>f</i>	Weisse, 942, II ^h	2.55.28,24	+0,76	101.51.38,1	+ 1,9
<i>g</i>	Schjellerup, 849	2.54.38,54	+0,75	101. 5. 6,1	+ 1,6

Positions apparentes de la comète Swift (1899 a).

Dates. 1899.	Temps moyen de Besançon.	Ascension droite apparente.	Log. fact. parallaxe.	Distance polaire.	Log. fact. parallaxe.
	^h ^m ^s	^h ^m ^s			
Mars 6.....	7.22. 5	3.38.40,46	1,455	114°.40'. 8",9	0,892 _n
11.....	7.23.45	3.15. 0,75	1,517	107.51.15,3	0,863 _n
13.....	7.47.42	»	»	105.23.12,7	0,842 _n
13.....	7.51.19	3. 6.57,86	1,566	»	»
14.....	7. 9.46	3. 3.20,34	1,523	104.15. 4,7	0,854 _n
14.....	7.34. 8	3. 3.16,63	1,553	104.13.56,1	0,845 _n
15.....	7.13.35	2.59.42,54	1,536	103. 7.22,5	0,848 _n
16.....	7.13.23	2.56.13,72	1,544	102. 1.45,6	0,844 _n
17.....	7.10.40	2.52.50,18	1,546	100.58. 9,6	0,841 _n

Le 16 mars, la comète a, approximativement, l'éclat d'une 7^e grandeur. L'observation du 13 mars est faite un peu près de l'horizon et à travers la brume.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — *Sur les lignes de courbure de certaines surfaces.* Note de M. E. BLUTEL, présentée par M. Darboux.

« Dans une Communication récente, nous avons signalé l'existence de surfaces *S* comprenant comme cas très particuliers les surfaces à lignes de courbure planes ou sphériques et possédant la propriété générale suivante : lorsque le point de contact d'une sphère principale de seconde courbure décrit une ligne de première courbure de la surface *S*, cette sphère principale coupe une sphère fixe Σ sous un angle constant.

» Soit *S*, une surface particulière rapportée à ses lignes de courbure ($u = \text{const.}$, $v = \text{const.}$) et soient c , c' , c'' les cosinus directeurs de la normale en un point *M* de cette surface, de coordonnées x , y , z . On a

$$(1) \quad \xi - S c x = V p_1 + V_1 c + V_2 c' + V_3 c'' + V_3,$$

où V , V_1 , V_2 , V_3 , V_5 sont des fonctions de v ; on suppose l'élément linéaire

de la représentation sphérique mis sous la forme

$$ds^2 = q^2 du^2 + p_1^2 dv^2.$$

» On peut remarquer que, si cette représentation sphérique est supposée connue, ainsi que les fonctions V_i , la relation (1) permet d'écrire l'équation générale du plan tangent en un point quelconque de la surface S_1 , sous la forme

$$ScX - \xi = 0,$$

de sorte que la détermination de toutes les surfaces (S) ayant même représentation sphérique que S_1 et possédant la propriété énoncée au début revient à la recherche de la représentation sphérique et des fonctions V_i .

» Or, si l'on écrit que ξ vérifie l'équation connue

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial u \partial v} - \frac{1}{q} \frac{\partial q}{\partial v} \frac{\partial \xi}{\partial u} - \frac{1}{p} \frac{\partial p_1}{\partial u} \frac{\partial \xi}{\partial v} = 0,$$

on trouve

$$(2) \quad \frac{1}{p_1 q} \frac{\partial q}{\partial v} \frac{\partial p_1}{\partial u} - \frac{\partial^2}{\partial u \partial v} p_1 = \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{V_1' c + V_2' c' + V_3' c'' + V_5'}{V p_1} \right).$$

Soit alors

$$(3) \quad \xi = W p_1 + W_1 c + W_2 c' + W_3 c'' + W_5 \quad (W_i \text{ fonction de } v),$$

l'équation tangentielle des surfaces (S) ayant même représentation sphérique que S_1 ; on devra avoir

$$\frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{V_1' c + V_2' c' + V_3' c'' + V_5'}{V p_1} \right) = \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{W_1' c + W_2' c' + W_3' c'' + W_5'}{W p_1} \right),$$

ou bien

$$(4) \quad \left(\frac{V_1'}{V} - \frac{W_1'}{W} \right) c + \left(\frac{V_2'}{V} - \frac{W_2'}{W} \right) c' + \left(\frac{V_3'}{V} - \frac{W_3'}{W} \right) c'' + \frac{V_5'}{V} - \frac{W_5'}{W} = p_1 f(v).$$

Si cette relation n'est pas une identité, les équations (3) et (4) imposent aux surfaces (S) la propriété d'avoir leurs lignes de première courbure sphériques ou planes; écartant ce cas, on est conduit à prendre

$$(5) \quad \frac{W}{V} = \frac{W_1'}{V_1'} = \frac{W_2'}{V_2'} = \frac{W_3'}{V_3'} = \frac{W_5'}{V_5'} = \varphi(v)$$

[où $\varphi(v)$ désigne une fonction arbitraire] avec $f(v) = 0$.

» On voit donc qu'il existe une infinité de surfaces (S) dépendant d'une fonction arbitraire $\varphi(v)$.

» On peut disposer de cette fonction arbitraire de sorte que les sphères Σ correspondant à une surface S_i ainsi déterminée passent par un point fixe O. Une inversion de pôle O remplacera alors S_i par une surface S'_i pour laquelle les sphères Σ deviennent des plans. Or, il résulte des propositions énoncées, dans la Note déjà citée, que les surfaces S'_i ont même représentation sphérique que les surfaces à lignes de courbure sphériques et, par suite, qu'elles appartiennent à une catégorie de surfaces déterminées par M. Darboux. Les surfaces S'_i étant supposées connues, on déterminera les surfaces S_i par une inversion, puis on cherchera leur représentation sphérique; enfin les équations (5) fourniront les fonctions W_i et les surfaces (S) ayant même représentation sphérique S_i seront définies par l'équation tangentielle (3).

» Nous signalerons, en terminant, une propriété commune à toutes les surfaces (S) :

» *Les développables normales aux lignes de première courbure correspondantes sur ces surfaces sont homothétiques entre elles.* »

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — *Sur quelques applications de la loi de parallélisme des réseaux et des congruences.* Note de M. C. GUICHARD, présentée par M. Darboux.

« J'ai défini les systèmes de réseaux et de congruences parallèles et indiqué les principales propriétés de ces systèmes (¹). Je vais faire une application de ces résultats aux réseaux et congruences qu'on rencontre quand la suite de Laplace est limitée d'un côté.

» J'appelle *réseau* A_1 un réseau tel que les tangentes aux courbes d'un système conservent une direction fixe quand on se déplace sur une courbe de l'autre système. Les réseaux A_2, A_3, \dots sont ceux qu'on obtient successivement en appliquant la méthode de Laplace à un réseau A_1 . Les réseaux A_2 sont ceux que M. Raffy appelle *réseaux cylindres* (*Comptes rendus*, 1899).

(¹) Voir, en particulier, les Mémoires suivants : *Sur quelques propriétés qui ne dépendent que de la représentation sphérique* (*Comptes rendus*, 1893); *Sur les systèmes orthogonaux et cycliques* (*Annales de l'École Normale*, 1897 et 1898).

» J'appelle *réseau* B_1 un réseau tracé sur une développable. Les réseaux B_2, B_3, \dots sont ceux qui se déduisent successivement d'un réseau B_1 par l'application de la méthode de Laplace. Sur un réseau B_2 , les courbes d'un système sont planes.

» Il est clair que, dans ces définitions, il n'intervient que la direction des éléments; donc : *Tout réseau parallèle à un réseau A_n ou B_n est aussi A_n ou B_n .*

» Une congruence sera A_n ou B_n si elle est parallèle à un réseau A_n ou B_n .

» Une congruence B_1 a une focale à l'infini.

» Une congruence B_2 est caractérisée par ce fait, que l'équation aux dérivées partielles à laquelle satisfont les cosinus directeurs d'une droite de la congruence a un invariant nul; donc, parmi les congruences parallèles à une congruence B_2 , il y en a une infinité, dépendant d'une fonction arbitraire d'une variable, qui est une courbe focale.

» Une congruence A_1 a une focale qui est développable.

» Si un réseau est A_n , l'une de ses tangentes décrit une congruence B_n et l'autre une congruence B_{n+1} . De même :

» Si une congruence est A_n , un de ses réseaux focaux est B_n et l'autre B_{n+1} .

» Si un réseau est B_n , l'une de ses tangentes décrit une congruence A_{n-1} et l'autre une congruence A_n . De même :

» Si une congruence est B_n , l'un de ses réseaux focaux est A_{n-1} et l'autre A_n .

» En particulier, l'une des tangentes d'un réseau A_2 décrit une congruence B_2 ; donc : *Parmi les réseaux parallèles à un réseau A_2 il y en a une infinité, dépendant d'une fonction arbitraire, dont l'une des tangentes rencontre une courbe fixe.*

» Prenons, en particulier, les réseaux qui sont A_2 des deux côtés : ce sont les réseaux que M. Raffy appelle *doublement cylindrés*. Ils possèdent la propriété suivante : *Parmi les réseaux parallèles à un réseau doublement cylindré, il y en a un dont les deux tangentes rencontrent chacune une courbe fixe.*

» Cette propriété permet de construire tous ces réseaux. On peut diriger les calculs de façon à n'introduire que des quadratures dans les résultats.

» Une congruence parallèle à ces réseaux est A_2 des deux côtés, ses deux réseaux focaux sont B_2 ; donc : *Les réseaux focaux d'une congruence parallèle à un réseau doublement cylindré contiennent chacun un système de courbes planes.*

» Prenons le cas, étudié par M. Raffy, où le réseau doublement cylindré est formé de lignes de courbures. Tout revient, d'après ce qui précède, à trouver les surfaces dont les tangentes de courbure rencontrent chacune une courbe fixe. La congruence qui a pour focales ces deux courbes fixes sera cyclique. On est donc ramené au problème suivant : *Trouver toutes les congruences cycliques dont les focales sont des courbes.*

» On trouve facilement que l'une des focales est une courbe plane et l'autre une droite perpendiculaire au plan de la première, ce qui permettrait de résoudre la question.

» Mais on peut se placer à un autre point de vue. Si les tangentes aux lignes de courbure d'un système rencontrent une courbe fixe, les lignes de courbure de l'autre système sont des cercles géodésiques (DARBOUX, *Leçons*, 3^e Partie, p. 121). Donc : *Les surfaces doublement cylindrées suivant leurs lignes de courbure sont celles qui admettent la même représentation sphérique des lignes de courbure que les surfaces, déterminées par M. Bonnet, qui ont pour lignes de courbure des cercles géodésiques.*

» Il résulte de ce qui précède que ces surfaces possèdent la propriété suivante : *Sur chaque nappe de la surface des centres les conjuguées des géodésiques sont des courbes planes.*

» Les propriétés générales des réseaux A_2 montrent que de chacune de ces surfaces on peut déduire une infinité de surfaces, dépendant d'une fonction arbitraire, telles que les lignes de courbure d'un seul système soient des cercles géodésiques.

» On n'a pas étudié, je crois, les surfaces qui possèdent cette dernière propriété. Je me propose d'indiquer, dans une prochaine Note, comment on résout ce problème. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques propriétés arithmétiques des jonctions analytiques.* Note de M. PAUL STAECKEL, présentée par M. E. Picard.

« L'équation $g(x, y) = 0$, $g(x, y)$, étant un polynôme à coefficients rationnels, possède la propriété importante de donner, pour chaque valeur algébrique de la quantité x , seulement des valeurs algébriques de y et, *vice versa*, pour chaque valeur algébrique de y , seulement des valeurs algébriques de x . On serait bien tenté de croire que cette réciprocity constitue un caractère exclusif des fonctions algébriques y de l'argument x . Cepen-

dant il n'en est rien, c'est-à-dire qu'il existe une infinité de fonctions analytiques transcendentes douées de la même propriété.

» Attribuons, à l'exemple de M. G. Cantor, à toute fonction numérique irréductible de x

$$a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \dots + a_{n-1} x + a_n,$$

comme *hauteur* le nombre entier positif

$$h = n - 1 + |a_0| + |a_1| + \dots + |a_{n-1}| + |a_n|.$$

» Le produit de toutes les fonctions de même hauteur h est une fonction entière de x à coefficients entiers que je désignerai par $f_h(x)$; on aura $f_1(x) = x$. Formons les produits

$$g_h(x) = \prod_{\lambda=1}^h f_\lambda(x) \quad (h = 1, 2, 3, \dots),$$

dont les degrés soient δ_h et définissons les nombres entiers μ_h par les relations $\mu_1 = 0$ et

$$\mu_h = \mu_{h-1} + \delta_{h-1}.$$

» Cela posé, considérons l'équation

$$(A) \quad y - x + \sum_{h=1}^{\infty} u_h x^{\mu_h} g_h(x) y^{\mu_h} g_h(y) = 0;$$

les quantités u_1, u_2, \dots sont des nombres rationnels tous différents de zéro que l'on peut choisir de manière que la série (A) soit toujours convergente. La quantité y est une fonction transcendante de x ; en effet, x étant égale à un nombre algébrique, le premier membre de l'équation (A) se réduit à un polynôme en y , dont le degré peut dépasser tout nombre donné. De plus, y étant égale à un nombre algébrique, on n'obtient que des valeurs algébriques de x . Donc y est une fonction analytique transcendante de x qui possède la propriété requise.

» L'équation (A) étant satisfaite par $x = 0, y = 0$, il existe une série de Taylor

$$(B) \quad y = x + c_2 x^2 + c_3 x^3 + \dots$$

qui représente un élément de la fonction analytique y définie par l'équation (A). Or, u_1, u_2, \dots sont des nombres rationnels; par conséquent, les coefficients c_2, c_3, \dots sont aussi des nombres rationnels. Qu'une série de

Taylor à coefficients rationnels puisse donner, pour toutes les valeurs algébriques de l'argument x , des valeurs algébriques de y sans provenir d'une équation algébrique $g(x, y) = 0$, c'est une circonstance déjà observée par Weierstrass (voir ma Note, *Math. Annalen*, t. XLVI), mais la série (B) a tout à la fois cette propriété et la propriété réciproque.

» Qu'il me soit permis en terminant d'appeler l'attention des géomètres sur une question du même genre, dont la résolution paraît être assez délicate : existe-t-il des fonctions analytiques *transcendantes* y de x telles que toutes les valeurs de y qui sont obtenues par des valeurs *rationnelles* de x soient également *rationnelles*, et *vice versa*? Je puis seulement démontrer que la seule fonction *algébrique* qui possède cette propriété est la fonction

$$y = \frac{\alpha x + \beta}{\gamma x + \delta},$$

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ étant des nombres rationnels, abstraction faite d'un facteur commun arbitraire. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur les arcs à courants alternatifs dissymétriques entre métaux et charbons.* — Note de M. A. BLONDEL, présentée par M. A. Cornu.

« M. Sahulka ⁽¹⁾ et M. V. Lang ⁽²⁾ ont montré, respectivement pour le fer et pour l'aluminium, qu'un arc produit entre une électrode de métal et une électrode de charbon par une force électromotrice alternative semble être le siège d'un courant continu (dénomination d'ailleurs fort impropre), dans le sens métal-charbon. La cause de cette apparence déjà signalée par MM. Jaun et Manœuvrier ⁽³⁾ a été élucidée en partie par MM. Lichberg et Kallir ⁽⁴⁾. J'ai entrepris d'étudier plus complètement les conditions de production et la nature de cette dissymétrie à l'aide de mes oscillographes qui rendent très facile le tracé exact des courbes ⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ *Sitzungsber. der Kaiserl. Akad. der Wissenschaften*, Vienne, t. CIII, p. 925; 1894.

⁽²⁾ *Wied. Ann.*, t. LXIII, n° 13, p. 191; 1897.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, t. XCV, p. 1615; 1882.

⁽⁴⁾ *Sitzungsber. der K. Akad.*, Vienne; 31 mars 1898.

⁽⁵⁾ Ce Travail a été, comme le précédent (*Comptes rendus* du 19 juillet 1897) exécuté au Laboratoire central d'Électricité avec l'habile concours de MM. Dobkévitch, Tchernosvitoff et Duris.

» Toutes les expériences ont été faites à l'aide du courant du secteur de la Rive gauche dont la tension, représentée d'une échelle plus réduite par la courbe 1, était de 112 à 115 volts efficaces. Les figures ci-jointes sont des reproductions héliographiques des tracés de l'intensité du courant I et de la tension aux bornes U, enregistrés photographiquement dans les conditions les plus typiques; le Tableau ci-dessous indique pour chacun d'eux la nature des électrodes et du circuit, ainsi que les régimes observés à l'aide d'appareils de mesure caloriques.

» Sur toutes les courbes le temps est mesuré de gauche à droite; les alternances supérieures correspondent au sens du courant métal-charbon, sauf sur les courbes 2, 4, 5, 10, 11, où c'est l'inverse qui a lieu.

Arcs à courants alternatifs entre charbon et métal.

Numéro des figures.	Nature des électrodes.		Écart des élec- trodes en milli- mètres.	Tension aux bornes en volts.	In- tensité du courant en am- pères.	Nature du circuit.	Type d'arc alternatif.	Caractère du son qui accompagne le phénomène.
	Charbon.	Métal.						
2....	Homog.	Cuivre.	2,0	29	16	Mort.	Court.	Légèrement criard.
3....	Homog.	Cuivre.	1,4	27	14	Inductif.	Court.	Criard.
4....	A âme.	Cuivre.	0,5	21	11	Mixte.	Court.	Silencieux.
5....	A âme.	Cuivre.	3,7	68	12	Inductif.	Court.	Criard.
6....	A âme.	Cuivre.	0,6	19	7	Inductif.	Court.	Silencieux.
7....	A âme.	Cuivre.	4,7	85	9,5	Mixte.	Long.	Criard.
8....	Homog.	Cuivre.	1,0	40	22	Inductif.	Long.	Criard-période de trouble.
9....	A âme.	Cuivre.	0,9	25	12	Inductif.	Long.	Criard.
10....	A âme.	Aluminium.	0,8	17	13	Inductif.	Court.	Légèrement bruyant.
11....	A âme.	Aluminium.	0,8	32	21	Inductif.	Long.	Criard.
12....	A âme.	Fer.	1,0	30	35	Inductif.	Court.	Criard.
13....	A âme.	Fer.	3,5	83	28	Mixte.	Long.	Criard.
14....	A âme.	Fer.	2,9	65	31	Inductif.	Long.	Criard.
15....	A âme.	Fer.	»	»	»	Mort.	Long.	Criard.

» Ces tracés et les observations accessoires faites au cours des mesures ont conduit aux conclusions suivantes :

» Tous les métaux employés comme électrode en présence d'une autre électrode en charbon donnent lieu aux mêmes phénomènes et ne présentent de différences qu'au point de vue quantitatif. Les effets que l'on va décrire se produisent aussi bien, que l'électrode en charbon soit homogène ou munie d'une âme contenant des silicates; mais la présence de cette dernière facilite l'observation en donnant des régimes plus stables et plus persistants, surtout dans le cas des longs arcs. C'est pourquoi les charbons à mèche ont été employés de préférence suivant l'exemple de MM. Eichberg et Kallir; ces crayons, d'après une remarque faite précédemment sur les arcs entre char-

bons, doivent donner dans les courbes de tension des bords moins prononcés pour l'arc charbon-métal que les charbons homogènes.

» De même, le cuivre étant le métal qui se prête le mieux à l'obtention de phénomènes variés, a été employé de préférence et constitue le sujet des plus nombreuses figures dans cette Note.

» Toute électrode de métal, associée à une électrode de charbon, sur un circuit à courants alternatifs, donne lieu à deux types d'arcs différents, qu'on peut appeler *l'arc court* et *l'arc long*.

» 1° *L'arc court* est celui qu'on réalise sous de faibles écarts des électrodes, il peut être entretenu avec une stabilité d'autant plus satisfaisante que l'écart entre électrodes est plus court; il ne faut pas, en général, dépasser 1^{mm} avec un charbon à mèche; les tensions efficaces correspondantes sont inférieures à 25 volts pour le cuivre et l'aluminium (*fig. 5* et *10*) et peuvent atteindre jusqu'à 30 volts pour le fer (*fig. 12*).

» L'intensité du courant peut être abaissée au-dessous de 10 ampères pour le cuivre (*fig. 6* et *7*), tandis que, pour le fer, on ne peut marcher facilement avec moins de 30 ampères (*fig. 12*).

» Les courbes périodiques sont analogues à celles des arcs entre charbons, avec cependant une dissymétrie plus ou moins accusée entre les alternances successives. Cette dissymétrie, faible sur circuit inductif avec le cuivre et l'aluminium (*fig. 3, 4, 6, 10*) est plus prononcée dans les mêmes conditions pour le zinc et le fer (*fig. 12*).

» La nature du circuit modifie la forme des courbes exactement comme pour les arcs entre charbons. Les *fig. 2* et *3* montrent, par exemple, la différence entre les deux cas typiques d'un arc sur circuit non inductif et sur circuit inductif.

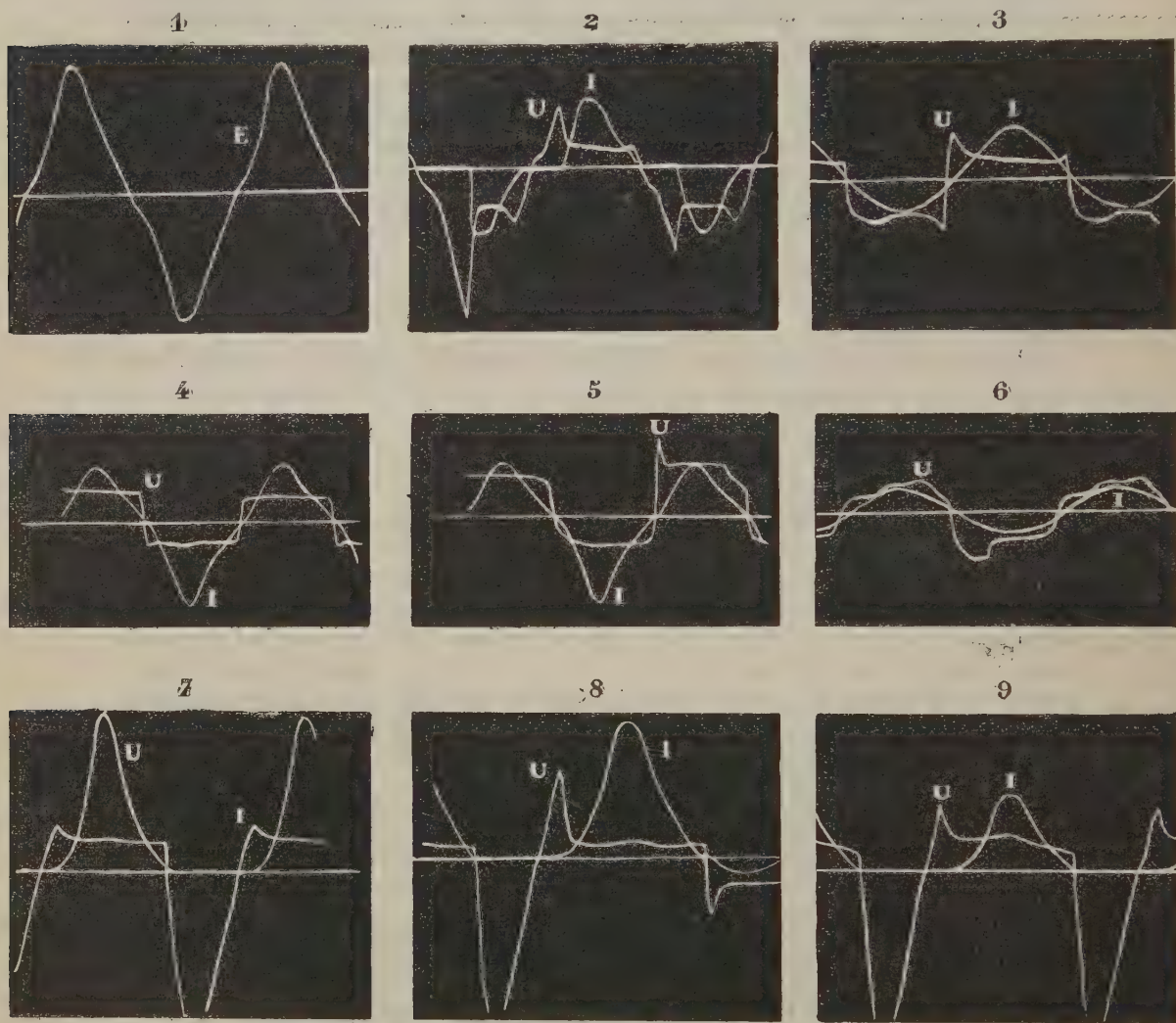
» 2° *L'arc long* se produit plus ou moins nettement dès qu'on augmente l'écart. Il est caractérisé par un son vibratoire criard. Il est assez difficile à maintenir d'une façon stable, car il y a une sorte de flottement de régime entre l'arc long et l'arc court. Avec le cuivre, il faut un courant d'intensité efficace de 14 à 15 ampères; mais les arcs tendent à revenir à l'arc court ou à s'éteindre; il faut saisir l'arc long au vol, pour ainsi dire. Avec l'aluminium, c'est pire encore parce que l'électrode s'oxyde, se recouvre très vite d'une couche d'alumine qui amène promptement l'extinction; il faut ensuite nettoyer le métal avant de pouvoir rallumer l'arc. Avec le fer, on peut, au contraire, maintenir longtemps le régime de l'arc long, à la condition de disposer d'un voltage assez élevé (par exemple aux environs de 80 volts) et de faire passer un courant d'au moins 25 à 30 ampères. Le zinc se prête mal aux essais parce qu'il entre trop facilement en fusion.

» Tous ces arcs ne se produisent bien qu'avec des électrodes d'au moins 3^{mm} à 4^{mm} de diamètre qu'on doit laisser d'abord se porter à l'incandescence par un contact prolongé avec l'électrode en charbon; il se forme alors à la pointe une gouttelette fondue d'où part l'arc dans le sens métal-charbon. Cette précaution est surtout nécessaire pour le fer.

» Ce qui caractérise l'arc long, c'est la suppression d'une alternance sur deux, l'arc ne s'allumant plus dans le sens charbon-métal. Il en résulte pour les courbes périodiques des formes caractéristiques très curieuses (*fig. 7, 8, 9, 11, 13, 14*) qui diffèrent peu d'un métal à l'autre.

» Dans le cas d'un circuit non inductif, le courant s'établit dans le sens métal-char-

bon à partir du bec d'allumage de la tension; il s'annule quand celle-ci s'abaisse au-dessous de sa valeur normale. Le passage du courant resté ensuite interrompu pendant une demi-période (*fig. 15*). Pendant celle-ci, il peut subsister un léger courant dû sans doute à une conduction par les gaz chauds; mais, dans bien des cas, ce léger cou-



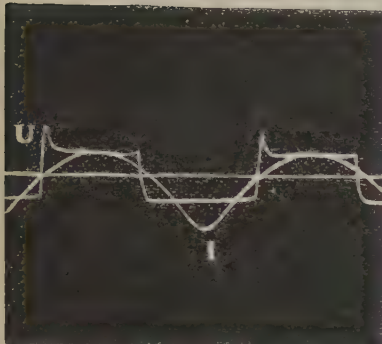
rant disparaît rigoureusement. Au moment de l'extinction, la courbe de la tension aux bornes rattrape la courbe de la force électromotrice du réseau qui a déjà changé de signe et la suit ensuite, jusqu'au moment où le rallumage se produit dans le même sens que précédemment.

» Si l'on alimente l'arc long en circuit inductif (*fig. 8, 9, 11, 13, 14*), l'apparence des courbes reste la même, avec cette seule différence que la durée d'extinction est

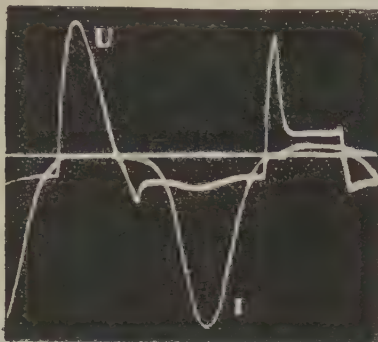
augmentée d'autant plus que le circuit est plus inductif; par exemple, l'alternance charbon-métal (comprise entre deux zéros de la tension) se réduit sur les *fig.* 8 et 11 à 0,27 de la période.

» L'accroissement de l'alternance métal-charbon aux dépens de l'autre peut

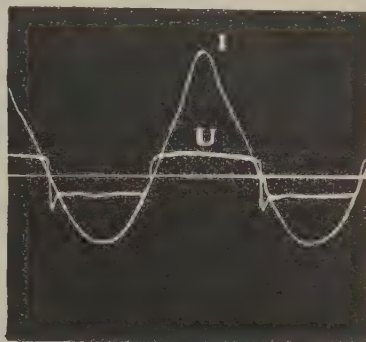
10



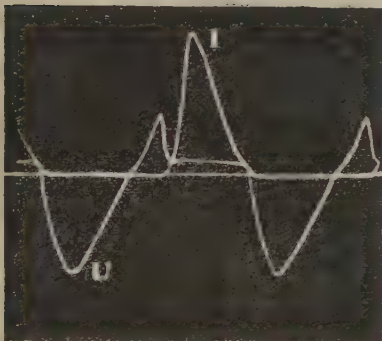
11



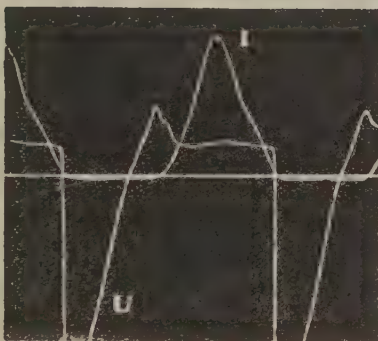
12



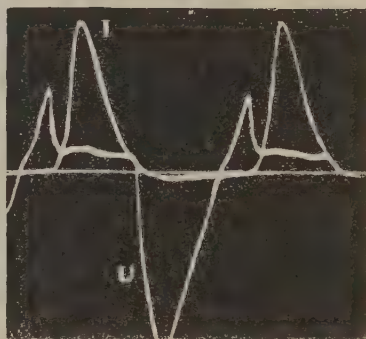
13



14



15



s'expliquer aisément par le retard qu'imprime la self-induction au courant dès qu'il s'est établi et qu'elle ne saurait produire dans le cas où le courant est nul.

» Il résulte de cette influence de la self-induction un autre effet intéressant et imprévu, que l'on constate sur les arcs instables.

» Au moment où se fait le changement du régime d'arc court, peu bruyant, au régime d'arc long, accompagné d'un son criard, et bien que l'une des alternances soit supprimée, on voit l'ampèremètre calorique accuser un brusque accroissement de l'intensité moyenne efficace ($\sqrt{i^2 \text{ moy.}}$) du courant, qui pour le cuivre passe par exemple de 9 ampères à 20 ampères.

» Cette augmentation, qui n'a pas lieu sur circuit non inductif, provient tout simplement de ce que la prolongation des alternances métal-charbon permet au courant de continuer à croître plus longtemps, de sorte que l'aire de la courbe des carrés des intensités pendant cette alternance est plus grande que la somme des aires correspondant aux alternances de l'arc court. »

ÉLECTRICITÉ. — *De l'augmentation de l'intensité moyenne du courant par l'introduction du primaire de la bobine, dans le cas de l'interrupteur électrolytique de Wenhelt.* Note de M. H. PELLAT, présentée par M. Lippmann.

« J'ai l'honneur de signaler à l'Académie un fait très curieux qui nous a frappés, mon préparateur M. Rothé et moi, en étudiant l'interrupteur électrolytique de Wenhelt.

» Nous avons placé, dans le circuit primaire de la bobine (donnant normalement 25^{cm} d'étincelle), l'interrupteur électrolytique et un ampèremètre Carpentier. Or, nous avons constaté que l'intensité moyenne du courant est plus forte, et parfois considérablement plus forte, dans le cas où le circuit contient le primaire de la bobine, que dans le cas où le circuit est fermé sans que ce primaire en fasse partie.

» L'expérience était très frappante, faite de la façon suivante :

» La force électromotrice étant fournie par une batterie d'accumulateurs de 70 volts environ et le primaire étant dans le circuit, l'ampèremètre marquait 20 ampères; en mettant en court-circuit la bobine, par un gros fil de cuivre qui réunissait les fils aboutissant aux bornes du primaire, le courant tombait à 15 ampères, pour reprendre la valeur de 20 ampères dès qu'on rompait le court-circuit et que les étincelles jaillissaient de nouveau entre les extrémités du secondaire.

» Mais l'expérience était encore bien plus remarquable en employant une force électromotrice continue de 110 volts (secteur de la Sorbonne).

» Dans ces conditions, et avec de l'eau faiblement acidulée (environ $\frac{1}{40}$), dans l'auge électrolytique, quand le primaire ne faisait pas partie du circuit, l'intensité moyenne du courant était de 4 à 5 ampères seulement; elle passait au delà de 25 ampères (l'ampèremètre n'était gradué que jusqu'à 25 ampères), quand le primaire de la bobine faisait partie du circuit et qu'une véritable flamme réunissait les deux extrémités du secondaire. En outre, tandis que le fil de platine de l'interrupteur rougissait à peine dans le premier cas, il rougissait violemment sur toute sa longueur dans le second.

» Ainsi, en introduisant une impédance dans le circuit, on augmentait considérablement l'intensité moyenne du courant.

» Ce fait, paradoxal au premier abord, n'est pourtant pas en contradiction avec les lois connues de l'induction.

» Admettons, par approximation, que le coefficient de self-induction L

du primaire de la bobine soit constant; désignons par E la force électromotrice constante placée dans le circuit primaire, par R la résistance variable et par i l'intensité du courant au temps t ; les lois de l'induction donnent

$$(1) \quad L \frac{di}{dt} + Ri = E \quad \text{ou} \quad i dt = \frac{E}{R} dt - \frac{L}{R} di.$$

» En désignant par T la durée d'une période, l'intégration donne, pour la valeur moyenne $\frac{1}{T} \int_0^T i dt$ de l'intensité du courant,

$$(2) \quad \frac{1}{T} \int_0^T i dt = \frac{E}{T} \int_0^T \frac{dt}{R} - \frac{L}{T} \int_0^T \frac{di}{R}.$$

» Or, par suite des fermetures et ouvertures du primaire la résistance R a une valeur faible et sensiblement constante r pendant un temps θ et une valeur infinie pendant un temps $T - \theta$; de façon que, au moins approximativement, le premier terme du second membre est égal à $\frac{E\theta}{rT}$. Quant au second terme, il est négatif pendant la fermeture du courant, positif pendant l'ouverture, nul pendant le reste de la période. On peut le transformer ainsi

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} -\frac{L}{T} \int_0^T \frac{di}{R} &= \frac{L}{T} \left[\int_{\infty}^r \left(-\frac{di}{R dR} \right)_1 dR + \int_r^{\infty} \left(-\frac{di}{R dR} \right)_2 dR \right] \\ &= \frac{L}{T} \int_r^{\infty} \left[\left(-\frac{di}{R dR} \right)_2 - \left(-\frac{di}{R dR} \right)_1 \right] dR, \end{aligned} \right.$$

de façon que la relation (2) devient

$$(4) \quad \frac{1}{T} \int_0^T i dt = \frac{E\theta}{rT} + \frac{L}{T} \int_r^{\infty} \left[\left(-\frac{di}{R dR} \right)_2 - \left(-\frac{di}{R dR} \right)_1 \right] dR.$$

» Or, $-\frac{di}{R dR}$ est positif; mais il peut n'avoir pas la même valeur moyenne lors de la fermeture $\left(-\frac{di}{R dR} \right)_1$ que lors de l'ouverture $\left(-\frac{di}{R dR} \right)_2$.

» On sait que $\frac{di}{dt}$ est considérablement plus grand à l'ouverture qu'à la fermeture; l'expérience précédente s'explique si l'on admet qu'il en est de même pour $-\frac{di}{R dR}$; car alors le second terme du second membre de la

relation (4) est positif et s'annule avec le coefficient de self-induction L.

» Il est très possible aussi que l'introduction du primaire fasse varier θ et T et que le premier terme du second membre soit ainsi modifié. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un isomère de l'acide menthoxylique* (1).

Note de M. GEORGES LESER, présentée par M. Friedel.

« Si l'on dissout à froid l'acétylméthylhepténone dans six fois son poids d'acide sulfurique à 80 pour 100, on constate que le mélange ne s'échauffe pas sensiblement et reste homogène. Au bout de deux heures de contact, on étend d'eau, on neutralise et l'on extrait à l'éther. Après évaporation du dissolvant, on recueille environ 85 pour 100 du poids du produit primitif de 125° à 135° sous 20^{mm}. Des rectifications répétées ne permettent pas d'isoler un produit de composition définie et les analyses conduisent à admettre un mélange de $C^{10}H^{16}O^2$ et $C^{10}H^{14}O$. Le liquide obtenu présente la réaction au perchlorure de fer, caractéristique des β -dicétones, mais malgré agitation avec la potasse étendue, on n'arrive pas à le débarrasser de ces composés.

» Dans le but de détruire l'acétylméthylhepténone non transformée, à laquelle j'attribuais à tort cette réaction persistante avec le perchlorure, j'ai fait bouillir la portion 125°-135° sous 20^{mm} avec de la potasse méthylalcoolique. Au bout d'une heure, j'ai entraîné à la vapeur d'eau : il a passé une huile sur la nature de laquelle je ne puis encore me prononcer, mais une grande partie du produit est restée combinée à l'alcali. La liqueur potassique acidifiée a cédé à l'éther un acide très énergique bouillant à 190°-191° sous 20^{mm}, répondant à la composition $C^{10}H^{18}O^3$.

» Le sel d'argent, obtenu par précipitation du sel de baryum au moyen du nitrate d'argent, est soluble dans l'eau bouillante, cristallise par refroidissement, est stable à la lumière et a pour composition $C^{10}H^{17}O^3Ag$. Le sel de baryte lui-même est déliquescent et se prend en masse pâteuse par évaporation à sec de sa solution. L'éther éthylique, obtenu quantitativement en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans la solution alcoolique de l'acide, bout à 149° sous 20^{mm} et possède une odeur forte de fruits.

» Pensant avoir entre les mains un acide cétonique, j'ai fait réagir

(1) Faculté des Sciences de Lyon, laboratoire de M. Barbier.

1 molécule d'acide sur 1 molécule $\frac{1}{2}$ de chlorhydrate d'hydroxylamine en solution dans le bicarbonate de soude (2 molécules $\frac{1}{2}$) : le mélange aqueux a été abandonné une nuit à froid, puis acidifié par l'acide sulfurique dilué qui a déplacé une huile épaisse. Cette huile, décantée, a été recouverte de ligroïne et s'est prise en une masse cristalline. Après essorage sur plâtre, cristallisation dans l'eau bouillante, puis dans l'alcool aqueux, j'ai obtenu de petits prismes brillants fusibles à 98° , très solubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans l'eau chaude.

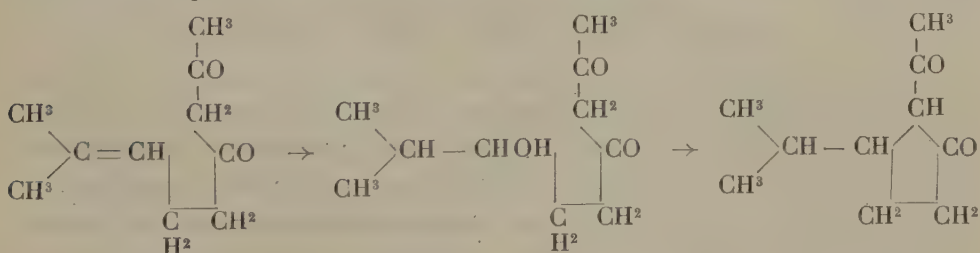
» L'analyse a donné les résultats suivants :

	Calculé pour $C^{10}H^{19}AzO^3$.	Trouvé.
C pour 100.....	59,7	59,53
H »	9,45	9,65
Az »	6,97	6,83

» L'acide cétonique obtenu plus haut est donc isomérique avec l'acide menthoxylique de M. Arth et l'acide isopropylheptanonoïque que M. Ad. von Baeyer a obtenu au cours de ses mémorables recherches dans la série des terpènes, au départ de la tétrahydrocarvone. Les points de fusion des trois acides oxymidés isomériques sont :

Diméthyl-2-6-oxymido-3-octanoïque...	F. 103° (menthone) ⁽¹⁾
Isopropyl-5-oxymido-2-octanoïque.....	F. 75° - 78° (tétrahydrocarvone) ⁽²⁾
Acide oxymidé nouveau.....	F. 98° (acétylméthylhepténone)

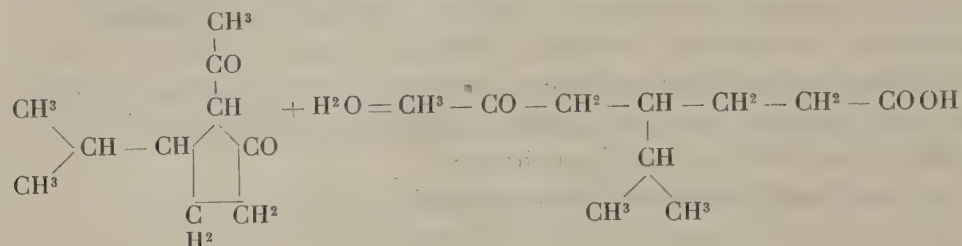
» Voici comment je crois pouvoir expliquer la constitution de l'acide cétonique que je viens de décrire, sauf à le démontrer ultérieurement : sous l'action de l'acide sulfurique, l'acétylméthylhepténone donne par addition et départ d'eau une β -dicétone cyclique :



⁽¹⁾ Baeyer et Manasse ont d'abord donné $98^{\circ},5$ (*Berichte*, t. XXVII, p. 1914), puis Beckmann et Merhlander $96^{\circ},5$ (*Liebig's Annalen*, t. CCLXXXIX, p. 368); enfin Baeyer et Oehler donnent, après cristallisation dans l'alcool, 103° (*Berichte*, t. XXIX, p. 27).

⁽²⁾ BAAYER et OEHLER, *Berichte*, t. XXIX, p. 31.

» Mais M. von Baeyer ⁽¹⁾ a montré qu'un corps de cette nature s'ouvre facilement par l'action de la potasse aqueuse et régénère l'acide cétonique par hydratation :



» L'acide que j'ai décrit serait donc isopropyl-4-heptanone-6-oïque, extrêmement voisin, par conséquent, de celui qui dérive de la tétrahydrocarvone qui est isopropylé-5.

» Je me propose d'appliquer à son éther éthylique la réaction de Dieckmann ⁽²⁾ pour revenir à la β-dicétone cyclique et d'étudier également les produits d'oxydation de l'acide lui-même. Cette oxydation, si la constitution proposée est exacte, devra me donner surtout de l'acide isopropyladipique. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le caractère électronégatif de certains radicaux organiques non saturés* ⁽³⁾. Note de M. ERNEST CHARON, présentée par M. Friedel.

« M. Heinrich a récemment signalé ce fait remarquable, que l'éther glutaconique



se comporte comme l'éther acétylacétique et les β-dicétones ⁽⁴⁾. Le carbone marqué d'un astérisque possède deux hydrogènes remplaçables par un résidu alcoyle au moyen de l'éthylate de sodium et d'un iodure.

» Le radical $\text{R} - \text{CH} = \text{CH}$ a donc un caractère électronégatif bien caractérisé.

⁽¹⁾ *Berichte*, t. XXIX, p. 28.

⁽²⁾ *Berichte*, t. XXVII, p. 102.

⁽³⁾ Travail fait au laboratoire de M. Friedel, à la Sorbonne.

⁽⁴⁾ HEINRICH, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXXI, p. 2103.

» J'ai observé et publié sous forme de Thèse (1) un certain nombre de faits qui confirment cette manière de voir. Ces faits peuvent se classer en deux séries bien distinctes.

» 1° L'aldéhyde crotonique $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$ hydrogénée par le couple zinc-cuivre donne, avec 60 pour 100 de rendement, la pinacone correspondante



» 2° Les dérivés halogénés de l'alcool crotonylique se forment dans des conditions et présentent des caractères qui les différencient complètement des composés saturés correspondants.

» *Formation des pinacones.* — Je crois que l'on peut poser en principe que dans la préparation des pinacones les rendements obtenus sont en raison directe du caractère électronégatif de la molécule.

» Par réduction, les aldéhydes acycliques saturées ne donnent pas de pinacones; les cétones saturées en donnent avec des rendements ne dépassant jamais 10 pour 100.

» Les aldéhydes aromatiques donnent toujours du glycol bisecondaire, en même temps que l'alcool, car l'introduction du radical phényle accentue le caractère électronégatif de la molécule; enfin, les cétones aromatiques donnent surtout des pinacones. Les rendements atteignent de 50 pour 100 à 60 pour 100.

» Les faits observés dans le cas des aldéhydes acycliques non saturées sont tout à fait analogues.

» L'introduction du radical $\text{R} - \text{CH} = \text{CH} -$ conduit à un composé fournissant des rendements très élevés en pinacone.

» La molécule non saturée est donc bien différente de la molécule saturée et présente un caractère électronégatif très accentué.

» Il est curieux de constater que le radical vinylique $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{R}$ est moins électronégatif que le radical propénylique $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{R}$.

» Le rendement en pinacone avec l'acroléine est, en effet, beaucoup moindre qu'avec l'aldéhyde crotonique. Il ne dépasse pas 20 pour 100.

» *Caractères particuliers des chlorure, bromure et iodure de crotonyle.* — Ces composés se forment avec des rendements presque théoriques par éthéri-

(1) CHARON, *Thèse*. Gauthier-Villars; 1898.

fication directe à froid de l'alcool crotonique par les hydracides. La réaction est presque immédiate; elle rappelle la précipitation d'un sel.

» Cette réaction appliquée à l'alcool allylique marche beaucoup plus lentement et les rendements sont plus faibles.

» Les dérivés obtenus réagissent à froid en donnant des produits de substitution. On peut ainsi préparer les éthers oxydes, le sulfure, le sulfocyanate, les éthers acides de crotonyle.

» La réaction est beaucoup plus facile et bien plus énergique que dans le cas des composés saturés correspondants. Elle est toujours plus nette avec les dérivés crotonyliques qu'avec les dérivés allyliques.

» Gladstone et Tribe ont montré que les iodures alcooliques saturés traités par le couple zinc-cuivre en présence d'eau donnent exclusivement les carbures saturés renfermant le même nombre d'atomes de carbone.

» L'iodure d'allyle fournit à côté du propylène une petite quantité de diallyle (10 à 15 pour 100 du rendement théorique).

» Avec les dérivés crotonyliques, la réaction marche bien même avec les chlorure et bromure et l'on obtient avec l'iodure environ 50 pour 100 de rendement en carbure $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3$.

» Ces faits semblent devoir être rapprochés de la formation des pinacones et être également la conséquence du caractère électronégatif de la molécule.

» Il y a mieux, l'iodure de crotonyle $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^2\text{I}$ se décompose spontanément à la lumière; la réaction est complète au bout de quelque temps et l'on obtient à côté d'une résine non définie un très bon rendement en dérivé diiodé du carbure en C^8 diéthylénique signalé plus haut.

» Le fait précédent pourrait s'expliquer par la dissociation bien connue de RI en $\text{R} - \text{R}$ et I^2 non limitée par la réaction inverse dans le cas actuel, I^2 pouvant, en effet, se combiner peu à peu au carbure non saturé formé.

» Cette explication n'est cependant pas suffisante car l'iodure d'allyle ne donne pas lieu à un phénomène assez net, et c'est le contraire qui devrait se produire.

» L'iodure de crotonyle pur est entièrement transformé à la lumière en quelques semaines; de l'iodure d'allyle abandonné depuis dix ans dans les mêmes conditions ne renfermait qu'environ $\frac{4}{20}$ de son poids de résine et une très petite quantité de tétraiodure de diallyle.

» En distillant environ 250^{gr} de cet iodure d'allyle, j'ai obtenu au début de la distillation quelques centigrammes de diallyle que j'ai caractérisé par un de ses tétrabromures.

» La différence entre les dérivés allyliques et crotonyliques reste donc toujours du même ordre.

» Pour conclure, je crois que l'on peut considérer les éthers chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique de l'alcool crotonique comme intermédiaires entre les chlorures, bromures et iodures alcooliques saturés et les dérivés des acides correspondants.

» Si ces composés présentent les réactions des dérivés alcooliques, leur instabilité et la facilité avec laquelle ils réagissent rappellent bien les dérivés halogénés des acides, avec cette différence fondamentale qu'ils ne sont pas décomposés spontanément par l'eau.

» Ces faits se rattachent au caractère électronégatif de la molécule et il faut remarquer que ce caractère est beaucoup plus accentué pour le groupement propénylique $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH} -$ que pour le groupement vinylique $\text{CH}^2 = \text{CH} -$. »

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Action de la formaldéhyde sur les matières albuminoïdes. Transformation des peptones et albumoses en produits de régression albuminoïdes.* Note de M. CHARLES LEPIERRE, présentée par M. Armand Gautier.

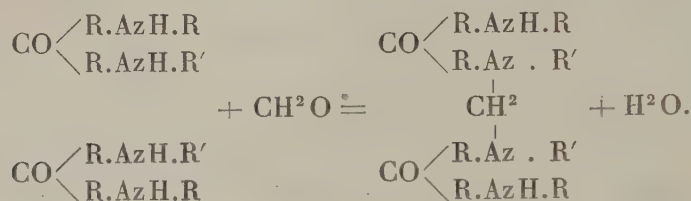
« M. Trillat a signalé, il y a quelques années, la remarquable propriété qu'a la formaldéhyde de coaguler l'albumine et la gélatine ⁽¹⁾. Dans une Note récente ⁽²⁾, il exprime l'opinion que la formaldéhyde insolubilise les matières albuminoïdes non coagulables par la chaleur. J'ai eu l'idée d'étudier l'action du même réactif sur les produits d'hydratation des albuminoïdes sous l'influence des sucres digestifs, produits incoagulables, on le sait, par la chaleur. Les résultats auxquels je suis arrivé font l'objet de cette Note.

» L'action du méthanal sur les matières albuminoïdes, comme sur la plupart des composés organiques azotés, est en somme un phénomène de condensation et de déshydratation, avec fixation de groupes CH^2 . Dans

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 30 mai 1892. *La formaldéhyde*, Paris; 1896.

⁽²⁾ *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 20 décembre 1898, p. 1017.

le cas des matières albuminoïdes qui, d'après Schützenberger, renferment des groupes imidés, cette action peut se formuler ainsi :



» Il y a donc déshydratation et condensation, celle-ci entraînant l'augmentation du poids moléculaire. Remarquons de suite, avec M. Trillat, que l'introduction d'un ou plusieurs groupes méthyléniques (PM = 14) dans des molécules aussi lourdes que celles des albuminoïdes (6000 environ pour les albumines, 3000 pour les syntonines, 1000 à 1500 pour les albumoses, 400 pour les peptones) est pondéralement inappréciable.

» Les produits résultant de l'action des sucres digestifs sur les albuminoïdes peuvent se diviser en trois grandes classes : acidalbumines, albumoses et vraies peptones. Les premières étant insolubles dans l'eau, les dernières seules nous intéressent pour le moment. Les *albumoses* peuvent se diviser en trois groupes dont les propriétés sont assez tranchées pour que leur recherche qualitative et quantitative soit possible : ce sont les *hétéroalbumoses*, les *protoalbumoses* et les *deutéroalbumoses*.

» De plus, on sait que le poids moléculaire de cette série de corps va en diminuant de l'albuminoïde primitif aux albumoses et aux peptones.

» J'ai étudié l'action de l'aldéhyde formique sur les hétéro-, proto- et deutéroalbumoses, ainsi que sur les peptones pures, préparées par moi par digestion de l'albumine d'œuf, de la fibrine, du muscle, de la gélatine, en séparant les divers composants par les procédés connus. J'ai également opéré avec les mélanges qui constituent les peptones commerciales, préalablement analysées au point de vue de leur teneur en hétéro-, proto-, deutéroalbumoses et vraies peptones. Je résume ici mes observations.

» A froid, la réaction du méthanal sur les produits en question est nulle ou très lente; au contraire, elle est intense à la température du bain-marie bouillant (2 parties de substance dissoute dans 5 parties d'eau et additionnée de 2 à 3 parties de formol du commerce). Tantôt on observe une insolubilisation de la substance primitive; mais le plus souvent (avec les peptones commerciales) aucun phénomène apparent ne révèle une modification du produit qui conserve sa solubilité première. Cependant

un examen plus approfondi ne tarde pas à démontrer de la manière la plus positive que ces produits subissent, sous l'influence de la formaldéhyde, des modifications profondes dans leurs réactions et, par suite, dans leur constitution chimique. Les résultats sont les suivants :

» 1° Les *protoalbumoses* sont insolubilisées par CH^2O à chaud. Le précipité obtenu est insoluble dans l'eau chaude, dans NaCl à 10 pour 100 (exclusion des *hétéro albumoses*) et dans Na^2CO^3 .

» 2° Les *deutéroalbumoses* ne sont pas des corps homogènes, mais un ensemble de corps formés de termes homologues. Les premiers termes, de poids moléculaire plus élevé, et par suite plus voisins des *protoalbumoses*, sont *insolubilisés* par CH^2O ; les derniers termes, plus voisins des vraies peptones, sont simplement transformés en *protoalbumoses*, qu'une action plus prolongée du réactif transforme à leur tour en dérivés insolubles. L'action dépend donc de la composition des *deutéroalbumoses* et du temps d'action du réactif. La tendance de la réaction est la transformation des *deutéro-* en corps de la famille des *protoalbumoses* puis insolubilisation de ces dernières.

» 3° Les *vraies peptones*, par un mécanisme semblable au précédent, sont d'abord transformées en corps de la classe des *deutéro-*, puis celles-ci en *protoalbumoses*.

» Les précipités et corps intermédiaires ci-dessus, obtenus par CH^2O en partant des *proto-*, *deutéroalbumoses*, etc. d'albumine, de viande, de gélatine, etc., sont insolubles dans l'eau froide et dans l'eau bouillante; mais chauffés une ou deux heures à 110° , à l'autoclave, ils s'hydratent et se dissolvent complètement : *la solution présente les caractères du groupe auquel appartient l'albuminoïde qui avait été soumis à l'action du formal.* Les *albumoses* et les *peptones* (très semblables aux primitives à quelques CH^2 près) sont donc régénérées (¹). Les produits précipités ou transformés *conservent tous les caractères des substances protéiques* : c'est ainsi que les réactions de Millon, du biuret, xanthoprotéique, etc., sont on ne peut plus nettes. Enfin j'ai vérifié, contrairement à ce que pensait M. Trillat, que les *albuminoïdes* (*albumoses* et *peptones*) sur lesquels j'ai opéré, après coagulation par l'aldéhyde formique, *ne sont pas rebelles à toute assimilation*, car ils sont susceptibles de digestion pepsique normale, quoique plus lente que les mêmes *albuminoïdes* non soumis à l'action de l'aldéhyde.

» En résumé, on voit, par ce qui précède, que : 1° le formal condense

(¹) Je pense même avoir retrouvé des traces de formaldéhyde régénérée.

et déshydrate les albuminoïdes solubles; 2° que les corps ainsi obtenus sont toujours *protéiques* et qu'ils ont un poids moléculaire plus élevé; 3° qu'ils tendent vers l'insolubilité dans l'eau et dans les solutions salines à mesure que ce poids moléculaire augmente.

» C'est donc là un phénomène qui présente les plus grandes analogies avec celui d'une régression progressive des peptones et albumoses vers les albuminoïdes primitifs. L'identité absolue entre les produits de régression ultime et les albuminoïdes primitifs est peu probable, par suite de l'introduction des groupes CH^2 , mais l'influence de ces groupes, de poids moléculaire peu élevé et dont quelques-uns existent déjà dans l'albuminoïde primitif, est si petite que les produits obtenus conservent leurs réactions protéiques. On peut donc, à l'aide de ce réactif, transformer successivement les peptones vraies en produits deutéroalbumosiques; ceux-ci en corps répondant à toutes les réactions des protoalbumoses; ces dernières enfin en corps insolubles présentant les plus grandes analogies avec les albuminoïdes coagulés à poids moléculaire élevé. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'acide silicotungstique comme réactif des alcaloïdes* ⁽¹⁾.

Note de M. GABRIEL BERTRAND, présentée par M. Duclaux.

« On a déjà proposé un assez grand nombre de réactifs généraux des alcaloïdes : l'acide silicotungstique dont je viens d'étudier l'emploi à ce point de vue, me paraît supérieur à tous; il donne des sels bien définis, absolument stables, dont l'analyse peut être faite aisément avec exactitude. Au point de vue de certaines déterminations analytiques, il présente même sur le chlorure de platine et le chlorure d'or l'avantage d'avoir un poids moléculaire beaucoup plus élevé (environ 3000). Enfin sa sensibilité est la plus grande de tous et rien n'est plus facile que d'extraire les alcaloïdes des combinaisons insolubles où il les engage.

» Ce réactif est l'acide silicotungstique



libre ou à l'état de sel alcalin. On l'obtient aisément en suivant les indications qui ont été données par M. Wyruboff ⁽²⁾ dans son important Mé-

⁽¹⁾ Travail du laboratoire du Muséum.

⁽²⁾ *Bull. Soc. Minéralogie*, t. XIX, 1896.

moire sur les silicotungstates métalliques. Pour l'usage analytique, on en prépare une solution au titre de 5 pour 100 environ.

» Dans les solutions suffisamment concentrées et froides des sels d'alcaloïdes, ce réactif donne des précipités, en général floconneux, quelquefois caillebotés, pulvérulents ou même cristallins, qu'il est facile de recueillir par filtration. Ces précipités sont blancs ou de couleur pâle : jaune, chamois ou saumon. Ils sont presque insolubles dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante. Desséchés à $+ 30^{\circ}$, ils retiennent une certaine quantité d'eau, variable suivant l'alcaloïde considéré, et dont une partie au moins se dégage à la température de $+ 120^{\circ}$. Ce sont des silicotungstates neutres de la formule générale



» Ils résistent, sans se dissoudre, à l'action des liqueurs acides, même assez concentrées, et laissent par calcination un résidu absolument fixe, formé d'acides silicique et tungstique.

» Le sel de pyridine $12\text{TuO}^3.\text{SiO}^2.2\text{H}^2\text{O}.4\text{C}^5\text{H}^5\text{Az} + \text{H}^2\text{O}$ est cristallisé. Il devient anhydre à $+ 120^{\circ}$:

	Trouvé.	Calculé.
Eau de cristallisation.....	0,50	0,55
Azote (méthode Dumas).....	1,70	1,74
$\text{TuO}^3 + \text{SiO}^2$	88,50	88,49

» Celui de morphine $12\text{TuO}^3.\text{SiO}^2.2\text{H}^2\text{O}.4\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{AzO}^3 + 9\text{H}^2\text{O}$ est amorphe, de couleur saumon. Il retient 2 molécules d'eau d'hydratation à $+ 120^{\circ}$:

	Trouvé.	Calculé.
Eau dégagée à $+ 120^{\circ}$	2,90	3,01
Azote (méthode Dumas).....	1,32	1,33
$\text{TuO}^3 + \text{SiO}^2$	67,90	68,00

» Le sel de strychnine $12\text{TuO}^3.\text{SiO}^2.2\text{H}^2\text{O}.4\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{Az}^2\text{O}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$ ressemble au précédent, mais il est de couleur chamois et ne conserve qu'une molécule d'eau à $+ 120^{\circ}$:

	Trouvé.	Calculé.
Eau dégagée à $+ 120^{\circ}$	2,90	2,89
Azote (méthode Dumas).....	2,46	2,56
$\text{TuO}^3 + \text{SiO}^2$	65,30	65,22

» Quand on chauffe un précipité de silicotungstate d'alcaloïde au sein du liquide où il a pris naissance, il perd immédiatement une certaine quantité d'eau (une molécule pour les sels analysés). Le nouvel hydrate, qu'on

peut ainsi obtenir directement par précipitation à chaud, est une poudre très ténue, lente à se déposer, et qui présente avec certains alcaloïdes l'avantage d'être beaucoup plus visible que l'hydrate précipité à froid.

» Si l'on prend, par exemple, 5^{cc} d'une solution de sulfate d'aconitine au $\frac{1}{80000}$ et qu'on y ajoute 1 à 2 gouttes de réactif, on n'observe qu'une opalescence très faible; en chauffant jusqu'à l'ébullition, le liquide devient limpide et par refroidissement laisse apparaître un précipité pulvérulent, excessivement fin, qu'on pourrait encore distinguer au trouble du liquide, s'il n'y avait que $\frac{1}{70000}$ à $\frac{1}{80000}$ de la base organique en dissolution.

» Avec la vératrine, la différence est plus accentuée : tandis que la solution au $\frac{1}{10000}$ ne donne presque plus rien à froid, celle au $\frac{1}{130000}$ fournit encore un trouble appréciable après chauffage et refroidissement.

» J'ai déterminé la limite de sensibilité de la réaction pour les principaux alcaloïdes végétaux en opérant sur 5^{cc} de solution additionnés dans un tube à essais de 1 à 2 gouttes de silicotungstate de sodium et autant d'acide chlorhydrique au dixième. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau ci-dessous, où les alcaloïdes sont divisés en deux groupes : le premier renfermant les alcaloïdes dont les deux hydrates sont également perceptibles; le second, ceux dont le silicotungstate devient beaucoup plus visible par chauffage à l'ébullition et refroidissement.

Premier groupe.		Deuxième groupe.	
Conicine.....	$\frac{1}{8000}$	Aconitine.....	$\frac{1}{80000}$
Morphine.....	$\frac{1}{16000}$	Vératrine.....	$\frac{1}{130000}$
Théobromine.....	$\frac{1}{18000}$	Brucine.....	$\frac{1}{150000}$
Nicotine.....	$\frac{1}{20000}$	Strychnine.....	$\frac{1}{200000}$
Narcéine.....	$\frac{1}{30000}$	Narcotine.....	
Codéine.....	$\frac{1}{40000}$	Quinine.....	$\frac{1}{500000}$
Atropine.....	$\frac{1}{50000}$	Quinidine.....	
Caféine.....		Cinchonine.....	
Cocaïne.....	$\frac{1}{200000}$	Cinchonidine.....	

» Malgré leur stabilité, les silicotungstates d'alcaloïdes sont attaqués par certains réactifs, notamment les réactifs oxydants. Ceci permet, dans certains cas, d'utiliser directement le précipité fourni par l'acide silicotungstique pour effectuer la réaction colorée caractéristique de l'alcaloïde : par exemple, celle de la strychnine avec le mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potassium, de la morphine avec le réactif de Fröhde, etc.

» Mais un des principaux avantages qui résultent de l'emploi de l'acide silicotungstique est la facilité avec laquelle on peut régénérer les alcaloïdes

des précipités obtenus. Ces précipités sont, en effet, décomposés instantanément à froid par les alcalis étendus, même par l'ammoniaque : le silicium et le tungstène passent en solution et l'alcaloïde est mis en liberté. On n'a plus qu'à séparer celui-ci soit par filtration, s'il est insoluble, soit par agitation du liquide avec un dissolvant approprié, s'il est resté dissous. »

PHYSIOLOGIE ANIMALE. — *Recherches sur la valeur physiologique des tubes pyloriques de quelques Téléostéens* (1). Note de M. TH. BOUDOUY, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

« Nous avons soumis à nos expériences les trois espèces suivantes : *Merlangus Pollachius*, *Mugil chelo* et *Motella mustela*. Nous avons employé les macérations aqueuses de tubes pyloriques, préparés selon la méthode indiquée ci-dessous, et les extraits alcooliques préparés comme le recommande M. Frédéricq.

» *Préparation des macérations aqueuses.* — Les poissons sont sacrifiés immédiatement après la pêche; les cæcums sont détachés de l'intestin moyen et lavés à l'eau distillée. On les incise et on les broie dans un mortier à l'aide de sable préalablement purifié. La pulpe ainsi obtenue est reprise par l'eau fluorée (eau distillée renfermant en poids $\frac{1}{100}$ de Na Fl). On empêche ainsi le développement des bactéries, dans un milieu très riche en substances protéiques, et l'action des zymases n'est pas entravée par la présence de cet antiseptique. On décante et l'on filtre.

» Le filtratum est visqueux et mousse beaucoup par l'agitation; il est riche en mucine et sa réaction a toujours été neutre au tournesol.

» *Préparation des extraits alcooliques.* — Les tubes pyloriques sont incisés en menus fragments et triturés au mortier, avec de l'alcool à 90°. On laisse en contact pendant plusieurs heures. La masse est jetée sur un filtre sans plis. Les substances albuminoïdes et les enzymes sont coagulées. On fait sécher à l'air entre des doubles de papier-filtre. La matière jaunâtre ainsi préparée est délayée dans l'eau distillée fluorée; les ferments se redissolvent. C'est cette solution qui sert aux expériences.

» A. EXPÉRIENCES SUR LE MERLANGUS POLLACHIUS. — Dans cette espèce, les tubes pyloriques sont au nombre de trente environ; ils forment une houppe volumineuse autour du duodénum. Nous avons étudié l'action du macéré sur la fibrine, l'empois d'amidon, le saccharose et l'huile d'olive.

» 1° *Action sur la fibrine.* — On a employé la fibrine de sang de porc, récemment préparée et conservée dans la glycérine. La fibrine est promptement attaquée, corrodée sur ses bords et désagrégée.

(1) Nos recherches ont été faites au Laboratoire de Zoologie de Roscoff.

» Dans une expérience, au bout de six heures, à la température du laboratoire (11°), la fibrine a été digérée. La neutralité du milieu et le mode d'action du ferment font admettre que l'enzyme est analogue à la trypsine.

» Nous avons constaté la présence des peptones par la réaction du biuret; mais, au préalable, il a fallu se débarrasser de la mucine, qui donne également cette réaction. Pour cela, le produit de la digestion a été porté à l'ébullition et additionné d'acide acétique. L'albumine et la mucine ont été coagulées. Le liquide filtré renferme les peptones, dont on accuse la présence par la réaction du biuret.

» 2° *Action sur l'amidon cuit.* — Nous avons préparé l'empois d'amidon par le procédé de M. Bourquelot. Le produit ainsi obtenu se prête bien aux expériences. Il est indispensable de le préparer au moment du besoin, car l'empois se saccharifie au bout de quelques jours. On a eu recours à l'étuve, afin d'exagérer la production du maltose. Il faut faire usage d'un tube témoin renfermant de l'eau distillée et de l'empois d'amidon (à la fin de l'opération, le contenu de ce tube ne devra pas réduire la liqueur cupro-potassique). Nous nous sommes assuré que le macéré ne renfermait pas de sucre réducteur. Dans toutes les expériences, le macéré a hydraté l'amidon. La présence du sucre a été révélée par la liqueur de Fehling et par le sous-nitrate de bismuth en présence d'un alcali.

» 3° *Action sur le saccharose.* — Le sucre candi, purifié par des lavages répétés à l'alcool à 90°, n'a pas été interverti.

» 4° *Action sur l'huile d'olive.* — On n'a pas obtenu d'émulsion stable ni d'acidification du milieu. Le suc des cæcums ne se comporte donc pas comme le suc pancréatique.

» B. EXPÉRIENCES SUR LE MUGIL CHELO. — Le macéré des cæcums ne digère pas la fibrine, mais il saccharifie l'amidon.

» C. EXPÉRIENCES SUR LA MOTELLA MUSTELA. — Il y a eu digestion de la fibrine et hydratation de l'amidon. Krükenberg a obtenu les mêmes résultats chez la *Motella tricirrhata*.

» Les dissolutions aqueuses d'extraits alcooliques nous ont amené aux mêmes conclusions.

» Les tubes pyloriques, dans les espèces que nous avons étudiées, jouent donc un rôle actif dans la digestion. Il est à remarquer que, chez le *Mugil chelo*, espèce herbivore, le suc des cæcums ne digère pas la fibrine, tandis que cette digestion s'effectue chez la *Motella mustela* et le *Merlangus Pollachius*, qui sont des espèces carnassières. »

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Ancienne légende russe,
relative à une chute de pierres.* Note de M. STANISLAS MEUNIER.

« Au cours d'un voyage de Saint-Petersbourg à Nijny-Novgorod, je fus informé que, d'après des récits six fois séculaires, le pays que je traversais avait été le théâtre d'une pluie de pierres absolument exceptionnelle.

» Le 25 juin 1290, les habitants d'Oustiougue-le-Grand, dans le gouvernement de Wologda, virent le ciel s'obscurcir jusqu'à produire la nuit en plein midi; des détonations formidables et des lueurs fulgurantes incessantes donnèrent à chacun l'idée de la fin prochaine du Monde. Dans ce moment suprême, d'après le récit que toutes les mémoires ont retenu dans la région, on eut recours à l'intercession de Prokopi, et celui-ci pria la Providence avec une telle ferveur qu'un miracle se produisit : la nuée menaçante, modifiant son premier itinéraire, se détourna de la ville et alla crever à 25^{km} de distance, dans un point où est maintenant le village de Catoval, mais qui était alors désert, et sans faire de mal « ni à des hommes, ni à des bestiaux » (1).

» Lorsque, revenus de leurs terreurs bien légitimes, les habitants visitèrent la localité éprouvée, ils trouvèrent la forêt absolument saccagée, les arbres brisés et le sol couvert d'innombrables blocs de roches, arrondis et souvent noirâtres, assez gros souvent pour écraser des maisons entières par leur chute. Aussi nul n'hésita-t-il à croire que ces pierres ne fussent tombées des nuées et qu'elles n'eussent été primitivement destinées par la vengeance céleste, à écraser Oustiougue et ses habitants : le souvenir reconnaissant a fait de l'intercesseur saint Prokopi, patron très vénéré encore de toute la région.

» Un semblable récit piqua ma curiosité : je cherchai à avoir sur le phénomène le plus de renseignements possible. Le savant conservateur des collections de l'Institut des Mines, à Saint-Petersbourg, M. Melnikoff (2), me communiqua une brochure qu'il avait publiée en russe sur ce sujet. Le Ministre de l'Agriculture et des Domaines, S. E. M. A. Yermoloff, fit prendre pour moi, malgré des difficultés très sérieuses, des photographies reproduisant des vues du pays, la forme de blocs conservés à part comme des reliques, et de très vieilles icônes peintes sur bois et représen-

(1) Je dois de vifs remerciements au savant bibliothécaire du Muséum, M. Deniker, qui a bien voulu me donner la traduction de plusieurs textes russes qui m'ont été fort utiles.

(2) *Notice historique sur la chute des météorites d'Oustiougue* [Journal des Mines russes, n° 1, p. 101 à 109 (en russe); année 1890].

tant le miracle. Je dois aussi à M. Yermoloff une collection d'échantillons des roches qui se présentent en innombrables blocs sur le sol de Catoval et sur une surface dont la longueur dépasse plusieurs kilomètres.

» En examinant ces spécimens, j'eus le désappointement de n'y trouver que des roches terrestres : outre des silex parfois meuliériformes (rivière Strigue) et une scorie de four à fer très cristalline, riche en péridot, contenant du charbon de bois et qui doit être fort ancienne (monastère d'Oustiougue), on y voit surtout des micaschistes (rivière Strigue) et avec eux du quartz filonien (rivière Strigue) et des eurites noires à feldspath arborisé (chapelle de Saint-Prokopi). On y voit aussi des roches remarquables, sur lesquelles M. Brögger a appelé l'attention sous le nom de *grorudite*, et qui sont formées d'un mélange de microcline, d'albite et de mica, avec l'ægyrine, minéral pyroxénique d'un vert d'herbe. Elles ont été ramassées dans le ruisseau de Caménoé.

» On ne trouve nulle part en place ces roches dans le gouvernement de Wologda, dont le sol est formé de couches carbonifères et permienes. Les gisements les moins éloignés en sont en Finlande et en Scandinavie, et l'on rattache leur présence en Russie au grand phénomène erratique.

» Bien qu'elle nous prive d'échantillons météoritiques qui eussent été fort précieux, cette constatation ne diminue pas l'intérêt de la légende, qui témoigne, sans aucun doute, de l'apparition de quelque imposante manifestation météorologique d'intensité anormale. La question subsiste de savoir si des pierres sont, à ce moment, tombées des nuages, pierres qui auraient d'ailleurs été enlevées au sol de quelque point plus ou moins éloigné, par une trombe, et qui se seraient mélangées aux blocs erratiques.

» A cette occasion, on peut rappeler que de semblables pluies rocheuses ne sont pas sans exemple. Pour ma part, j'en ai étudié une qui avait eu pour théâtre une localité du département de l'Aube : le 6 juin 1891, la commune de Pel-et-Der fut recouverte de milliers de pierrailles calcaires, de 2^{cc} à 3^{cc}, qui avaient été arrachées à un gisement distant d'au moins 150^{km} en ligne droite (1).

» Mais il y a une autre supposition, bien plus vraisemblable à faire : c'est qu'il n'est pas tombé de pierres à Catoval. La région était évidemment peu fréquentée et peu connue ; quand on s'y rendit après l'orage et qu'on y vit, dans la forêt saccagée, les pierres qui jonchaient le sol, on

(1) *Comptes rendus*, t. CXIII, p. 100 ; 13 juillet 1891.

commit à leur égard une erreur que nous voyons renouveler à chaque instant. On apporte fréquemment au laboratoire du Muséum, et de la meilleure foi du monde, des blocs variés qu'on assure avoir vu tomber à la suite d'un météore lumineux. Nous expliquons toujours l'illusion par la tendance naturelle à rattacher à la chute de la foudre la présence d'une masse gisant sur le sol avec des caractères qui paraissent un peu spéciaux. Je sais bien que c'est rééditer la fin de non-recevoir que Lavoisier a opposée si malencontreusement en 1768 à la réalité des chutes météoritiques; mais, cette fois, nous avons comme contrôle de notre opinion le témoignage de la nature lithologique des masses ramassées, qui coïncide avec celle des roches terrestres.

» En tous cas, la légende de saint Prokopi mérite d'être classée parmi les documents historiques qui concernent le phénomène météoritique. »

M. L. GEORGE adresse une Note relative à un « nouveau générateur à vapeur d'eau ».

Cette Note sera soumise à l'examen de MM. Maurice Lévy et Mascart.

M. A. BEAUVAIS adresse une Note relative à un « siège automatique contre le mal de mer ».

La séance est levée à 3 heures et demie.

M. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 20 MARS 1899.

Actualités vinicoles : Études sur les nouveaux procédés de vinification; avec une biographie de Jules Salleron et 16 figures, par M. L. MATHIEU. Paris, Dujardin, 1899; 1 vol. in-8°.

Bulletin de la Société philomathique de Paris. 8^e série, t. X, n° 1, 1897-1898. Paris, 1898; 1 fasc. in-8°.

Bulletin des Sciences mathématiques, rédigé par MM. G. DARBOUX et J. TANNERY. 2^e série, t. XXIII. Janvier 1899. Paris, Gauthier-Villars, 1899.

L'Enseignement mathématique, Revue internationale. Directeurs: MM. C.-A. LAISANT et H. FEHR. 1^{re} année, n^{os} 1, 2. Janvier, mars 1899. Paris, G. Carré et C. Naud; 2 fasc. in-8°. (Présenté par M. Poincaré.)

Annales de la Société d'Agriculture, Industrie, Sciences, Arts et Belles-Lettres du département de la Loire. 2^e série, t. XVIII. Année 1898, 3^e livraison. Juillet, août, septembre. Saint-Étienne, 1898; 1 fasc. in-8°.

Annuaire de la Société météorologique de France. 46^e année, 1898. Avril-septembre 1898. Paris, Gauthier-Villars; 1 fasc. in-8°.

Anuario de la Real Academia de Ciencias exactas, físicas y naturales, 1899. Madrid, imp. de L. Aguado; 1 vol. in-32.

Annuario della R. Accademia dei Lincei, 1899; CCXCVI^a della sua fondazione. Roma, 1899; 1 vol. in-24.

Il Catalogo della Letteratura scientifica, per DESIDERIO CHILOVI. (Estratto della *Nuova Antologia*, fasc. 1^o, marzo 1899.) Roma, 1899; 1 fasc. in-8°.

Die Urkraft oder Gravitation, Licht, Wärme, Magnetismus, Elektrizität, chemische Kraft, etc., sind sekundäre Erscheinungen der Urkraft der Welt, von E. JAHR, mit 7 Abbildungen im Text. Berlin, Otto Enslin, 1899; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'Auteur.)

Beitrag zur chemischen Wirkung des Magnetismus, von EMIL JAHR, mit 2 Tafeln. Berlin; 1 fasc. in-4°.

Ueber die Gleichartigkeit gewisser chemischer Wirkungen des elektrischen Stromes und des Magnetismus auf Bromsilber-Gelatine-Trockenplatten, von EMIL JAHR. Berlin; 1 fasc. in-4°.

Ueber die Harmonie in Weltenraum. Bändchen 1, von G.-J. PETERSEN, in Gleiwitz. Gleiwitz, Albert Jaeger, 1899; 1 fasc. in-8°.

Die Venus-Durchgänge 1874 und 1882. Bericht über die deutschen Beobachtungen; herausgegeben von A. AUWERS. Erster Band. Berlin, 1898; 1 vol. in-4°.

Beiträge zur Berechnung von Lotabweichungssystemen, von Prof.-Dr L. KRUGER. Potsdam, B.-G. Teubner, 1898; 1 fasc. in-4°.

Beiträge zur Theorie des Reversionspendels, von F.-R. HELMERT, mit einer Tafel. Potsdam, B.-G. Teubner, 1898; 1 fasc. in-4°.

Veröffentlichung des königl. preussischen geodätischen Institutes: Die Polhöhe von Potsdam. I. Heft, mit drei lithographierten Tafeln. Berlin, P. Stankiewicz' Buchdruckerei, 1898; 1 fasc. in-4°.

Report of the meteorological Council, for the year ending 31st of march 1898, to the President and Council of the Royal Society. London, 1898; 1 vol. in-8°.

Transactions of the Wisconsin Academy of Sciences, Arts and Letters. Vol. XI, 1896-97, with fifty plates. Madison, Wisconsin, 1898; 1 vol. in-8°.

